Reduktionen mit komplexen Alkalihydriden und Diisobutylaluminiumhydrid

Darstellung der aliphatischen Aldehyde durch Reduktion der Nitrile

von

Horst Wenz

aus Berlin

1962 № 14

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0074

REDUKTIONEN MIT KOMPLEXEN ALKALIHYDRIDEN UND DIISOBUTYLALUMINIUMHYDRID

Darstellung der aliphatischen Aldehyde durch Reduktion der Nitrile

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Horst W e n z

aus Berlin

Als Dissertation genenmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	21. 2. 1962
Dekan:	Universitätsprofessor Dr.H.Volz
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr.G.Hesse
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr.O.Dann

Meine Arbeit möchte ich einleiten mit dem Ausdruck herzlichsten Dankes an meinen verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. phil. Gerhard H e s s e ,

der mir bei der Bearbeitung des Themas durch stetes Interesse und wertvolle Anregungen seine wohlwollende Unterstützung hat zuteil werden lassen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung 1

Theoretischer Teil

I. Einleitung 2

II. Reaktion der aliphatischen Nitrile mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ 7

III. Reduktionsversuche mit $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$ 9

IV. $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ als neues Reduktionsmittel in der organischen Chemie 11

1. Darstellung von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ 12

a) ohne Lösungsmittel 12

b) in Xylol als Lösungsmittel 13

2. Die Eigenschaften von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ 14

3. Analyse und Gehaltsbestimmung der Komplexlösung 16

4. Arbeitsmethodik 17

5. Die Reduktion organischer Verbindungen mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ 18

a) Reduktion der Aldehyde und Ketone 19

b) Reduktion der Säurechloride 21

c) Reduktion der Ester 22

d) Reduktion der Säureanhydride 23

e) Reduktion der Nitroverbindungen 24

f) Reduktion der Nitrile 24

6. Folgerungen aus den Versuchsergebnissen 27

V. Versuche zur Reduktion aliphatischer Nitrile mit $Li[Al(C_2H_5)_3H]$ 29

VI. Darstellung von Aldehyden aus Nitrilen mit Diisobutylaluminiumhydrid 30

1. Darstellung von Diisobutylaluminiumhydrid 32

2. Aktivitätsbestimmung des Diisobutylaluminiumhydrids 33

3. Arbeitsmethodik 34

4. Reduktion der Nitrile 35

5. Vergleich zwischen Diisobutylaluminiumhydrid und den komplexen Hydriden 39

Seite

Experimenteller Teil

1. Natriumhydrid, Lithiumhydrid 41
2. Aluminiumtriäthyl, Aluminiumtriisobutyl 41
3. Lösungsmittel 42
4. Darstellung von $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ 43
   a) Monomeres Aluminiumäthylat 43
   b) $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ in Lösung 44
   c) Gehaltsbestimmung der Reduktionslösung 45
   d) Beispiel einer Bestimmung 46
5. Darstellung von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ 46
6. Gehaltsbestimmung von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ 47
   a) Bestimmung des aktiven Hydridwasserstoffs 47
   b) Bestimmung des Natriumgehalts 48
7. Nachweis von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ mit dem Gilman-Schulze-Test 49
8. Darstellung von $Li[Al(C_2H_5)_3H]$ 50
9. Darstellung von Diisobutylaluminiumhydrid 50
10. Die Aktivitätsbestimmung von Diisobutylaluminiumhydrid 51
11. Cyancyclopentanon aus Adipinsäuredinitril 52
12. Beispiele zur Reduktion mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ 53
   a) Benzhydrol aus Benzophenon 53
   b) Benzylalkohol aus Benzaldehyd 54
   c) n-Butanol aus Butyraldehyd; 3-Hydroxymethylheptan-4-ol 54
   d) Benzylalkohol aus Benzoesäureester 55
   e) Benzylalkohol aus Benzoylchlorid 55
   f) Azobenzol aus Nitrobenzol 56
   g) Reduktionsversuch mit Benzoesäureanhydrid 56
13. Beispiele zur Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid 57
   a) n-Hexanal aus Capronitril 57
   b) Pelargonaldehyd aus Pelargonitril 57
   c) p-Chlorbenzaldehyd aus p-Chlorbenzonitril 58
   d) p-Chlorbenzylamin aus p-Chlorbenzonitril 58
   e) Ausbeutebestimmung der Aldehyde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon 59

Literaturverzeichnis 61

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Reaktion zwischen Nitrilen und verschiedenen komplexen Hydriden, wobei es das Ziel der Untersuchungen war, durch ein allgemein anwendbares Reduktionsverfahren die aliphatischen Aldehyde aus den entsprechenden Nitrilen zugänglich zu machen. Für die Reduktionsversuche wurden die Komplexe $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$, $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$, $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ und $Li[Al(C_2H_5)_3H]$ herangezogen. Hierbei wurde entdeckt, daß der Komplex $Na[Al(C_2H_5)_3H]$, dessen Eigenschaften bisher wenig bekannt geworden sind, ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel darstellt und in vielen Fällen gegenüber organischen Verbindungen die gleichen Reduktionseigenschaften zeigt wie Lithiumalanat. Allen komplexen Hydriden ist aber gemeinsam, daß sie nur aromatische Nitrile mit Erfolg zur Aldehydstufe reduzieren können, während in der aliphatischen Reihe infolge der Kondensation der entstehenden Zwischenstufen stets negative Ergebnisse erhalten werden.

In dem letzten Teil der Arbeit wird nun die Reaktionsweise der Nitrile mit Diisobutylaluminiumhydrid beschrieben. Es stellte sich heraus, daß diese neuartige und heute leicht zugängliche Verbindung in der Lage ist, die aliphatischen Nitrile selektiv in guter Ausbeute zur Aldehydstufe zu reduzieren. Darüber hinaus gelingt es auch, mit Diisobutylaluminiumhydrid aus den verschiedensten Nitrilen der aromatischen, gemischt aliphatisch-aromatischen und gemischt aliphatisch-alicyclischen Reihe die entsprechenden Aldehyde darzustellen, auch wenn konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind. Diese Reaktion ist also allgemein anwendbar. Auf Grund der günstigen Reaktionsbedingungen bei der Nitrilreduktion durch Diisobutylaluminiumhydrid können die bisher bekannten Verfahren zur Darstellung der Aldehyde aus Nitrilen als überholt angesehen werden.

THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung:

In der synthetischen organischen Chemie war man seit jeher bestrebt, Aldehyde entsprechend der großen Bedeutung dieser Verbindungsklasse aus den verschiedensten Ausgangsstoffen darzustellen (1). Dabei gab besonders das Problem der Reduktion von Säurederivaten zu Aldehyden Anlaß zu immer neuen Untersuchungen (2). Seit der Einführung des Lithiumalanats in die organische Chemie ist es leicht möglich, Carbonsäuren und deren Derivate zu den entsprechenden Alkoholen zu reduzieren und diese dann anschließend zu den Aldehyden zu dehydrieren (3) (4). Von größerem Interesse sind jedoch solche Verfahren, bei denen die Aldehydstufe direkt aus dem Reduktionsansatz erhalten werden kann, ohne den zweistufigen Umweg über den Alkohol beschreiten zu müssen. Während nur wenige Beispiele bekannt geworden sind, bei denen die Carbonsäuren selbst zur Aldehydstufe reduziert werden (5), weist heute die chemische Literatur eine große Zahl von Verfahren auf, die von den verschiedensten Säurederivaten ausgehen und durch Reduktion direkt die entsprechenden Aldehyde liefern. So lassen sich heute, um nur die bekanntesten Verfahren zu nennen, nach Rosenmund (6), Weygand (7), Sonn und Müller (8), McFadyen und Stevens (9) und Claus und Morgenthau (10) zum Beispiel aus Säurechloriden, Carbonsäure-N-Methylaniliden, Carbonsäureimidchloriden, N-substituierten Säurehydraziden und Orthoestern Aldehyde darstellen. Alle diese Methoden verlangen die Herstellung des betreffenden Säurederivats als zusätzliche Arbeitsstufe.

Nachdem in den letzten Jahren in der Technik in großem Maßstab Nitrile zugänglich gemacht wurden und diese Verbin-

dungsklasse in steigendem Maße an Bedeutung zunahm, wurden auch neue Versuche unternommen, durch Reduktion der Nitrile zu Aldehyden zu gelangen. Die katalytische Hydrierung der Nitrile zu Aminen führt bekanntlich über die Aldiminstufe, die leider nur selten zu fassen ist (11) (12):

$$R\text{-}CN \xrightarrow{H_2} R\text{-}CH{=}NH \xrightarrow{H_2} R\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

Eine abgestufte Reduktion jedoch und anschließende Stabilisierung der entstehenden Aldiminstufe müßte dann die gewünschten Aldehyde aus entsprechenden Nitrilen zugänglich machen.

Schon länger bekannt ist die Reduktion der Nitrile nach H. Stephen (13) mit Zinn-II-chlorid und Salzsäure, die aber nur in der aromatischen Reihe gute Aldehydausbeuten liefert und außerdem noch weitgehend von konstitutionellen Einflüssen abhängig ist. Dieser Umstand sowie die verhältnismäßig langen Reaktionszeiten bei der Stephen-Reduktion gehen aus der folgenden Tabelle deutlich hervor (14):

Nitril	Aldehydausbeute nach Stephen	Reaktionsdauer
o-Tolunitril	9 %	8 Tage
p-Tolunitril	77 %	12 Std.
α-Naphthonitril	7 %	7 Tage
ß-Naphthonitril	93 %	12 Std.
3-Cyanpyridin	83 %	6-24 Std.
4-Cyanpyridin	0 %	-

Eine weitere Methode, Nitrile in Aldehyde umzuwandeln, geht auf die Entdeckung L. Friedmanns zurück (15), dem es gelang, mit Lithiumalanat Nitrile partiell zu den entsprechenden

Aldiminen zu reduzieren. Diese Methode läßt sich jedoch nicht allgemein anwenden, sondern sie gelingt nur bei einigen Nitrilen von ganz bestimmter Konstitution.

Reduktion von Nitrilen mit $LiAlH_4$

Nitril	Aldehyd	Ausbeute
1-Cyancyclohexan	Cyclohexanaldehyd	60 %
1-Cyancyclopropan	Cyclopropanaldehyd	48 %
Trifluoracetonitril	Trifluoracetaldehyd	46 %
ß-Jonylidenacetonitril	ß-Jonylidenacetaldehyd	7-34 %
4-Dimethylamino-2,2-diphenylvaleronitril	4-Dimethylamino-2,2-diphenylvaleraldehyd	28 %

Das Verfahren besteht darin, daß nur soviel Reduktionsmittel angewendet wird, wie zur Reduktion bis zur Aldiminstufe ausreicht. Bei der Mehrzahl der Nitrile wird jedoch keine partielle Reduktion erreicht, sondern ein Teil des Nitrils wird zum Amin durchhydriert, während der Rest nicht umgesetzt wird.

Erst in jüngster Zeit entdeckten G. Hesse und R. Schrödel (16) eine völlig neue Methode zur Darstellung von Aldehyden aus Nitrilen. Bei der Untersuchung der Reaktionen des Reduktionskomplexes Natriumtriäthoxyaluminiumhydrid $Na\left[Al(OC_2H_5)_3H\right]$ fanden die genannten Autoren, daß die Reduktion der aromatischen Nitrile mit diesem neuartigen Reduktionsmittel auf der Aldiminstufe stehen bleibt.

$$R\text{-}CN \xrightarrow{Na\left[Al(OC_2H_5)_3H\right]} \left[R\text{-}CH{=}N\text{-}Al(OC_2H_5)_3\right]^- Na^+ \xrightarrow{H_2O} \underset{(R=Aryl)}{R\text{-}CHO}$$

Durch Hydrolyse des gebildeten Aldimin-Natrium/Aluminium-äthylatkomplexes erhält man dann den entsprechenden Alde-

hyd. Dieses Verfahren ist allgemein anwendbar auf aromatische und heterocyclische Nitrile und ist der Stephen-Reduktion weit überlegen. So besteht keine konstitutionelle Abhängigkeit mehr, und die Aldehydausbeuten sind höher, die Reaktionszeiten wesentlich kürzer als bei der Stephen-Reduktion. Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor:

Nitrilreduktion mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$

Nitril	Aldehyd	Ausbeute als DNP	Reaktionszeit
o-Tolunitril	o-Toluylaldehyd	88 %	2 Std.
m-Tolunitril	m-Toluylaldehyd	83 %	3 Std.
p-Tolunitril	p-Toluylaldehyd	88 %	2 Std.
α-Naphthonitril	α-Naphthaldehyd	87 %	2 Std.
ß-Naphthonitril	ß-Naphthaldehyd	76 %	1 Std.
3-Cyanpyridin	3-Pyridinaldehyd	83 %	4 Std.
4-Cyanpyridin	4-Pyridinaldehyd	63 %	1/2 Std.
Propionitril	Propionaldehyd	16 %	10 Min.
Capronitril	Capronaldehyd	0	1/2 Std.

Anlaß zu der vorliegenden Arbeit war nun dadurch gegeben, daß bisher keine allgemeine Methode bekannt geworden war, die es gestattet, auch aliphatische Nitrile in die Aldehyde umzuwandeln. Die nähere Untersuchung zeigte, daß die Reduktion der Nitrile mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ in der aliphatischen Reihe ebenso wie bei der Stephen-Reduktion versagt (17). Zunächst befaßten wir uns daher genauer mit der Reaktion zwischen $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ und den aliphatischen Nitrilen, um die Gründe für das Versagen der Reduktion zur Aldehydstufe aufzuklären. Hierbei stellte sich heraus, daß auf Grund der aktivierten α-Stellung bei den aliphatischen Nitrilen der stark alkalisch reagierende Reduktionskomplex zu Kondensationsreaktionen Anlaß gibt. Dadurch erhält man überwiegend Kondensationsprodukte und keinen oder nur geringe Mengen Aldehyd (18).

Wir hatten es uns nun zur Aufgabe gemacht, nach anderen Möglichkeiten zu suchen, um auch aliphatische Nitrile durch Reduktion in Aldehyde überführen zu können. So kamen wir zur Beschäftigung mit dem entsprechenden Lithiumkomplex $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$, von dem zu erwarten war, daß auf Grund der geringeren Basizität die Kondensationsreaktionen nicht in dem Maße wie bei $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ eintreten würden. Wir konnten jedoch in keinem Fall ein aliphatisches Nitril zum Aldehyd reduzieren. Vor allem befaßten wir uns dann eingehend mit Verbindungen der allgemeinen Formel $Me^I[Al(C_2H_5)_3H]$. Diese Verbindungen stellen ebenfalls komplexe Hydride dar und leiten sich von den bisher verwendeten Reduktionskomplexen dadurch ab, daß die Alkoxygruppen durch Alkylreste ersetzt sind. Es stellte sich heraus, daß die Reaktionen des $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ in vielen Fällen genau mit der Chemie des $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ übereinstimmen. Beide Komplexe reagieren mit Carbonylverbindungen, Säurechloriden, Estern, Nitroverbindungen und Nitrilen in der gleichen Weise. Das bedeutet aber, daß auch mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ die aliphatischen Nitrile nicht zur Aldehydstufe reduziert werden können, da die Reduktion wie mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ versagt. So kamen wir im letzten Teil der Arbeit zur Untersuchung der Nitrilreduktion mit Aluminiumdialkylhydrid. Dieser neuartige Verbindungstyp ist erst in jüngster Zeit von K. Ziegler und Mitarbeitern in die Chemie als Reduktionsmittel eingeführt worden. In mehreren Veröffentlichungen sind bereits Verfahren bekannt geworden, die Dialkylaluminiumhydrid zur Reduktion von Carbonylverbindungen, Estern und Heterocyclen benutzen (19) (20). Aus einem Patent der Philips-Glühlampenfabrik (21) geht hervor, daß es gelingt, mit Aluminiumdialkylhydriden Nitrile partiell zur Aldiminstufe zu reduzieren, wobei gute Aldehydausbeuten bei Nitrilen der gemischt aromatisch-aliphatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen und gemischt aliphatisch-heterocyclischen Reihe erhalten werden. Speziell die ungesättigten Nitrile Zimtsäurenitril, ß-Jonylidenacetonitril und Vitamin-A-säurenitril

können auf diese Weise in die entsprechenden Aldehyde in guter Ausbeute überführt werden. Im Laufe dieser Arbeit wurde nun die Reaktion zwischen den unverzweigten aliphatischen Nitrilen und Aluminiumalkylhydrid genauer untersucht und die Bedingungen zur Darstellung der aliphatischen Aldehyde festgestellt.

II. Reaktion der aliphatischen Nitrile mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$:

Die Aldehydausbeuten bei der Reduktion der aromatischen Nitrile mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ liegen meistens zwischen 80 und 90 %, während mit dieser Reaktion vor allem bei den unverzweigten aliphatischen Nitrilen nur sehr wenig Aldehyd erhalten werden kann (17). Die Aldehydausbeute liegt bei den niederen Gliedern wie Acetonitril, Propionitril bei 10 % und sinkt auf Null, wenn man zu längeren Ketten übergeht. Eine Ausnahme machen in diesem Fall die α,α'-verzweigten aliphatischen Nitrile, bei denen eine wesentlich höhere Aldehydausbeute als bei den unverzweigten Nitrilen zu erreichen ist. Dieses Verhalten der aliphatischen Nitrile konnte durch die genaue Untersuchung des Reaktionsverlaufs am Beispiel des Butyronitrils geklärt werden.

Bei der Reduktion des Butyronitrils mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ konnte der zu erwartende Butyraldehyd nur in 8 % Ausbeute gefaßt werden, daneben weitere 12 % Aldehydharz. In der Hauptsache wurde bei der genauen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ein Gemisch basischer Kondensationsprodukte gefaßt. Mit 35 % Ausbeute konnte aus diesem Gemisch als Hauptprodukt der Reaktion ein verzweigtes ß-Aminonitril isoliert werden, dessen Struktur

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle |}{CH}\text{-}NH_2 \\ \qquad\quad CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}C{\equiv}N \end{array}$$

ist.

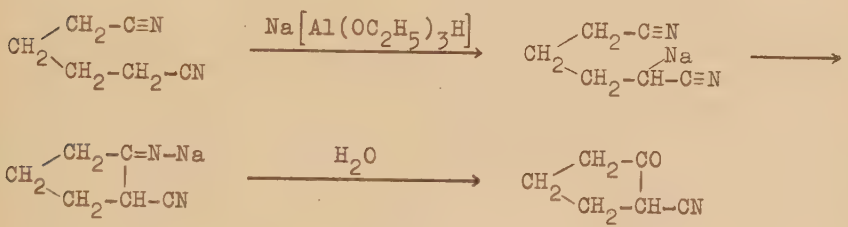
Die bevorzugte Bildung des ß-Aminonitrils läßt sich leicht einsehen, wenn man berücksichtigt, daß die aliphatischen Nitrile in der α-Stellung aktivierte Wasserstoffatome besitzen und daher unter dem Einfluß des stark alkalischen Reduktionskomplexes Kondensation erleiden können. Als ersten Schritt der Reaktion von Butyronitril mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ kann man genau denselben Reaktionsablauf annehmen, den G. Hesse und R. Schroedel auch für die aromatischen Nitrile bereits formuliert haben (16). Man erhält also zunächst den Aldiminkomplex des Butyraldehyds $[CH_3-CH_2-CH_2-CH=N-Al(OC_2H_5)_3]^-Na^+$. Dieser Aldiminkomplex ist jedoch nicht wie in der aromatischen Reihe stabil, sondern vielmehr in der Lage, weitere Reaktionen einzugehen. In der zweiten Phase der Reaktion kondensiert jetzt unter dem Einfluß des basischen Reduktionskomplexes noch nicht umgesetztes Nitril mit der bereits gebildeten Aldiminverbindung unter Entstehung des oben angeführten ß-Aminonitrils.

$$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv N \xrightarrow[\text{Reduktion}]{Na[Al(OR)_3H]} CH_3-CH_2-CH_2-CH=NH \xrightarrow[\text{Kondensation}]{C_3H_7-C\equiv N} \begin{matrix} CH_3-CH_2-\underset{|}{CH}-CN \\ CH_3-CH_2-CH_2-\underset{|}{CH}-NH_2 \end{matrix}$$

Dieser Reaktionsablauf macht es verständlich, warum alle Versuche fehlschlugen, die von G. Hesse und R. Schroedel aufgefundene Reduktion von aromatischen Nitrilen mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ auch auf die aliphatische Reihe zu übertragen. Außerdem kann man jetzt verstehen, warum W. Wagner (17) bei seinen Untersuchungen die besten Erfolge bei der Reduktion der α,α'-verzweigten, aliphatischen Nitrile hatte, denn hier fehlt ja die kondensationsfähige aktivierte α-Stellung.

Bei den Versuchen, aliphatische Dinitrile mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ zu reduzieren, kann man am besten die Kondensationsfreudig-

keit der aliphatischen Nitrile feststellen. So reagiert zum Beispiel Adipinsäuredinitril mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ in der Hauptsache unter Ringschluß zum 1-Imino-2-cyancyclopentanon. Es tritt also dabei überhaupt keine Reduktion mehr ein. Der Ablauf dieser Reaktion kann nur analog der Ziegler'schen Nitrilcyclisierung (22) gedeutet werden. Es wird also zunächst die Mononatriumverbindung des Dinitrils gebildet, dann erfolgt intramolekularer Ringschluß, und die Hydrolyse ergibt dann Cyancyclopentanon:



Die Ausbeute an Cyancyclopentanon ist mit 60 % nicht so günstig wie beim Ziegler-Ringschluß mit Natriummethylanilin (95 - 100 % der Theorie), doch liegt sie höher als bei der alten Darstellungsmethode aus Adipinsäuredinitril und Natriumäthylat (23). Bei der Reaktion des Korksäuredinitrils mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ tritt kein Ringschluß mehr ein, sondern man erhält durch intermolekulare Polykondensation eine polymere, feste Verbindung. Dieses Kondensationsprodukt wird von keinem organischen Lösungsmittel mehr gelöst, lediglich Mineralsäuren lösen es unter Zerstörung auf. Die Konstitution des polymeren Stoffes ist unbekannt.

III. Reduktionsversuche mit $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$:

Die Reaktion der aliphatischen Nitrile mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$

hatte gezeigt, daß auf Grund der Bildung von kondensationsfähigen Zwischenstufen eine Darstellung der Aldehyde nicht möglich ist. Wenn man also die Reduktion der aromatischen Nitrile zu den Aldehyden auf die aliphatische Reihe übertragen wollte, so bestand das Problem darin, die oben beschriebenen unerwünschten Kondensationsreaktionen zu verhindern. Es ergab sich in erster Linie die Frage, ob nicht ein weniger basischer Reduktionskomplex zum Ziele führen könnte, zum Beispiel die entsprechende Lithiumverbindung Lithiumaluminiumtriäthoxyhydrid $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$. Tatsächlich sind in dieser Hinsicht bereits von amerikanischen Autoren Versuche mit $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$ beschrieben worden. So haben H.C. Brown und Mitarbeiter (24) die erfolgreiche Reduktion der aliphatischen Nitrile mit $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$ zu den entsprechenden Aldehyden veröffentlicht. Danach sollte es möglich sein, analog der Reduktion der aromatischen Nitrile mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ jetzt auch die verschiedensten aliphatischen Nitrile mit dem entsprechenden Lithiumkomplex in guter Ausbeute von 70 - 80 % in die Aldehyde überzuführen. Die bisher in der systematischen organischen Chemie noch bestehende Lücke schien hiermit endgültig geschlossen zu sein.

Wir versuchten nun nach den Angaben von H.C. Brown diese Reduktion der aliphatischen Nitrile durchzuführen. Leider war es uns nicht möglich, den Lithiumkomplex analog dem Natriumkomplex aus Lithiumhydrid und Aluminiumäthylat darzustellen. Alle Versuche, den Lithiumkomplex auf diese Weise zu erhalten, führten zu keinem Erfolg. Man muß hier also den Umweg über das verhältnismäßig teure Lithiumalanat nehmen und drei Hydridwasserstoffe durch Äthoxygruppen ersetzen, so daß sich folgende Arbeitsweise ergibt. Aus einem Mol Lithiumalanat und 3 Mol Äthanol erhält man bei 0^oC in ätherischer Lösung den Komplex. Zu der fertigen Reduktionslösung gibt man dann bei 0^o das zu reduzierende Nitril hinzu und zersetzt dann nach einer Stunde Reaktionszeit mit überschüssigem Methanol. Hier kann sich dann eine normale

Aufarbeitung zum Aldehyd anschließen. Bei unseren Versuchen mit $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$ konnten wir die Ergebnisse der amerikanischen Autoren leider nicht reproduzieren. In den Beispielen Propionitril, Butyronitril und Capronitril kamen wir über 10 % Aldehydausbeute nicht hinaus. Der Mißerfolg der Versuche mit $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$ konnte von uns nicht geklärt werden. Dieser Umstand sowie die unvorteilhafte Darstellungsweise von $Li[Al(OC_2H_5)_3H]$ haben uns veranlaßt, die Versuche mit dem Lithiumkomplex aufzugeben.

IV. $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ als neues Reduktionsmittel in der organischen Chemie:

Bei ihren Arbeiten über aluminiumorganische Verbindungen haben K. Ziegler und Mitarbeiter eine große Zahl von neuen Komplexverbindungen der Aluminiumalkyle entdeckt (25). Aluminiumalkyle geben mit vielen Alkalihalogeniden sowie Alkalicyaniden und offenbar allgemein mit Pseudohalogeniden Komplexverbindungen des koordinativ 4-zähligen Aluminiums vom Typ $Me[AlR_3X]$ (Me = Alkalimetall, X = Halogen, Cyan, Wasserstoff usw.). Die Stabilität dieser Komplexe nimmt mit dem Ionenvolumen des Alkalimetalls zu, mit dem des Halogens sowie mit der Größe der Alkyle am Aluminium ab. Die Komplexbildung beschränkt sich daher beim Lithium auf das Lithiumhydrid. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die beständigen 1 : 1 Komplexe von Aluminiumtriäthyl mit Alkalihalogeniden.

	H^-	F^-	CN^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	+	–	–	–	–	–
Na^+	+	+	+	–	–	–
K^+	+	+	+	+	–	–
Rb^+	(+)	+	+	+	+	–

Cs^+	(+)	+	+	+	+	-
$(C_2H_5)_4N^+$	(+)	(+)	+	+	+	+

\+ bedeutet existenzfähig
(+) in Klammern bedeutet experimentell nicht belegt

Bei unseren weiteren Untersuchungen interessierten wir uns nun für die Reaktionsweise der Komplexe des Aluminiumtriäthyls mit Natrium- und Lithiumhydrid, deren Existenz aus der obigen Übersicht hervorgeht. Beide Komplexe unterscheiden sich von den bisher untersuchten Alkonolatkomplexen lediglich dadurch, daß jetzt an die Stelle der Äthoxy- die Äthylgruppen treten. Es lag die Vermutung nahe, daß man zum Beispiel mit der Verbindung $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ ein neues Reduktionsmittel in der Hand hat, das in der Lage ist, ähnliche spezifische Reduktionen wie $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ durchzuführen.

1. Darstellung von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$:

Die Herstellung der Komplexe aus Aluminiumtrialkylen und Alkalihalogeniden erfolgt in der Regel einfach durch Erhitzen der Komponenten auf 100 - 120° unter intensivem Rühren, wobei die Alkalisalze unter Komplexbildung in Lösung gehen. Übereinstimmend mit dieser einfachen Bildungsweise stellten wir nun aus Aluminiumtriäthyl und Natriumhydrid den Komplex $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ her, den wir analog dem Alkoholatkomplex Natriumaluminiumtriäthylhydrid genannt haben (26). Die Ausgangsstoffe Natriumhydrid und Aluminiumtriäthyl sind heute als großtechnische Produkte allgemein zugänglich.

a) Darstellung ohne Lösungsmittel:

Erhitzt man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß Aluminiumtriäthyl im Verhältnis 1 : 1 mit Natriumhydrid auf 100°, so löst sich das Alkalihydrid fast vollständig unter Entstehung der Komplexverbindung im Aluminiumtriäthyl auf. Durch Abdekantieren des noch warmen flüssigen Reaktionspro-

duktes kann man den ungelösten Rückstand abtrennen. Eventuell nicht umgesetztes Aluminiumtriäthyl wird dann durch Vakuumdestillation entfernt. Die dabei zurückbleibende, leicht gelb gefärbte, sirupöse Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer fast farblosen, kristallinen Masse. Auf diese Weise erhält man die fast reine Komplexverbindung. Bei Verwendung von grauem technischem Natriumhydrid erhält man dunkelbraun gefärbten Komplex.

b) Darstellung in Xylol als Lösungsmittel:

Das Dekantieren und Hantieren mit der warmen, flüssigen Komplexverbindung ist nicht ungefährlich, da die Verbindung im erhitzten Zustand äußerst empfindlich gegenüber Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung ist und sich unter Umständen dabei entzündet. Es empfiehlt sich daher, die Darstellung des $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ unter Verwendung eines Lösungsmittels vorzunehmen. Benutzt man als Natriumhydridpräparat zur Komplexsynthese eine Suspension in Xylol, wie sie heute die Technik liefert, so kann das Xylol dabei als geeignetes, inertes Lösungsmittel fungieren. Im übrigen verläuft die Komplexdarstellung dann genauso, wie das ohne Lösungsmittel der Fall ist. Man erhitzt also die Natriumhydridsuspension zusammen mit der entsprechenden Menge Aluminiumtriäthyl auf 100-120° unter kräftigem Rühren. Dabei geht wieder das Natriumhydrid zum größten Teil unter Bildung der Komplexverbindung in Lösung. Man läßt nach Beendigung der Reaktion erkalten und den Rückstand absetzen. Die klare Lösung kann jetzt unter möglichst geringer Berührung mit der Außenluft gefahrlos dekantiert werden. Die reine Komplexverbindung erhält man dann, wenn man im Vakuum das Lösungsmittel und eventuell nicht umgesetztes Aluminiumtriäthyl abdestilliert. Als weitere Lösungsmittel zur Komplexsynthese eignen sich noch Toluol, Tetralin und Dekalin.

2. Die Eigenschaften des $Na[Al(C_2H_5)_3H]$:

Reines $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ stellt eine farblose, kristalline Masse dar, die ungefähr bei 70°C schmilzt und dabei in eine sirupöse Flüssigkeit übergeht. Hier macht sich ein wesentlicher Unterschied zum entsprechenden Alkoholatkomplex $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ bemerkbar, der bekanntlich keinen Schmelzpunkt hat, sondern sich beim Erhitzen zersetzt. Wird der Komplex unter einem inerten Schutzgas aufbewahrt, so ist $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ sehr beständig. An der Luft und durch Feuchtigkeit wird er jedoch äußerst rasch zersetzt. Allerdings hat der Komplex nicht mehr die gefährliche Tendenz zur Selbstentzündung, wie man sie bei dem Ausgangsmaterial Aluminiumtriäthyl beobachten kann, das bekanntlich an der Luft sofort in Flammen aufgeht. Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol sowie Tetralin und Dekalin losen den Komplex besonders in der Hitze gut auf, so daß Benzol oder Xylol sich sehr gut zum Umkristallisieren von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ eignen. Die besten Lösungsmittel für den Komplex sind jedoch die Äther, der gewöhnliche Diäthyläther, Dioxan und vor allem Tetrahydrofuran. Letzteres löst den Komplex auch in der Kälte in jedem beliebigen Verhältnis auf. Zu Reduktionsreaktionen benutzt man daher am besten die Lösung des Komplexes in Tetrahydrofuran. Diese Reduktionslösung ist allerdings nicht stabil, sondern sie zersetzt sich langsam beim Stehen, so daß es ratsam ist, sich die Lösung immer erst kurz vor Gebrauch frisch herzustellen. Durch Einwirkung von Wasser wird der Komplex mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt, wobei vollständige Hydrolyse eintritt.

$$Na[Al(C_2H_5)_3H] \xrightarrow{4\ H_2O} NaOH + Al(OH)_3 + 3\ C_2H_6 + H_2$$

Darüber hinaus reagieren alle hydroxylhaltigen und andere Verbindungen mit aktivem Wasserstoff mit dem $Na[Al(C_2H_5)_3H]$, wobei aber der Alkylkomplex im Vergleich zu dem entsprechenden

Alkoholatkomplex $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ ein unterschiedliches Verhalten zeigt. $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ reagiert zum Beispiel mit Alkoholen nur in der Weise, daß aller Hydridwasserstoff in Freiheit gesetzt wird, der dabei übrigbleibende Komplexpartner Aluminiumäthylat bleibt aber unverändert bestehen.

$$Na[Al(OC_2H_5)_3H] + R\text{-}OH \longrightarrow H_2 + \underbrace{NaOR + Al(OC_2H_5)_3}_{Na[Al(OC_2H_5)_3OR]}$$

Anders sieht es bei der Alkoholyse des $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ aus. Hier wird nämlich durch den Alkohol in einer ebenfalls sehr heftigen Reaktion nicht nur sämtlicher Hydridwasserstoff in Freiheit gesetzt, sondern gleichzeitig auch der Komplexpartner Aluminiumtriäthyl angegriffen. Das Aluminiumtriäthyl wird für sich allein sofort vollständig alkoholysiert unter Bildung von Äthan.

$$Al(C_2H_5)_3 + 3\ R\text{-}OH \longrightarrow Al(OR)_3 + 3\ C_2H_6$$

Als Komplexpartner hat das Aluminiumtriäthyl allerdings seine ursprüngliche Reaktionsfähigkeit eingebüßt. Das wirkt sich bei der Alkoholyse von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ so aus, daß trotz der Anwendung überschüssigen Alkohols nur schrittweise und unvollständig die Äthylgruppen durch Äthoxygruppen ausgetauscht werden.

$$Na[Al(C_2H_5)_3H] \xrightarrow[-H_2;-C_2H_6]{2\ ROH} Na[Al(C_2H_5)_2(OR)_2] \xrightarrow[-C_2H_6]{ROH} Na[Al(C_2H_5)(OR)_3]$$

Der erste Schritt, nämlich die Freisetzung des Hydridwasserstoffs und von einem Mol Äthan geschieht in einer äußerst

heftigen und raschen Reaktion, der zweite Schritt geht nur langsam und allmählich vor sich, kann jedoch durch Temperaturerhöhung gesteigert werden. Gibt man jetzt nach der Alkoholyse Wasser dazu, so wird nochmals in einer sehr stürmischen Reaktion die aluminium-organische Verbindung vollständig hydrolysiert. Da die Alkoholyse von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ ein Gemisch von Wasserstoff und Äthan ergibt, kann der Hydridgehalt des Komplexes auf diese Weise nicht durch einfache volumetrische Gasbestimmung ermittelt werden.

3. Analyse und Gehaltsbestimmung der Komplexlösungen:

Die Analyse von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ kann in ähnlicher Weise erfolgen, wie G. Hesse und R. Schroedel bei ihren Arbeiten über $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ angegeben haben (16). Wegen der bereits geschilderten Empfindlichkeit und Reaktionsfähigkeit des Komplexes empfiehlt es sich, die Analyse mit einer Tetrahydrofuranlösung von bekannter Konzentration vorzunehmen.

Natrium wird unmittelbar nach der vorsichtigen Zersetzung einer Probe mit Wasser als Natronlauge mit Phenolphthalein titriert. Aluminium wird aus einer weiteren Probe nach der Hydrolyse mit Oxychinolin gefällt und gewogen. Für die Verwendung von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ als Reduktionsmittel ist es natürlich am wichtigsten, den genauen Gehalt an aktivem Hydrid zu kennen. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs gestaltet sich aber nicht so einfach wie beim $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$, da bei der Alkoholyse, wie schon erwähnt, außer Wasserstoff auch Äthan entsteht und somit eine einfache, volumetrische Messung nicht zum Ziel führt. Eine hinreichende, genaue Bestimmung des Wasserstoffs neben Äthan gelingt jedoch in einem Gasanalysengerät nach Orsat (27). Das Orsat-Prinzip arbeitet so, daß eine bekannte Menge des bei der Alkoholyse entstehenden Gasgemischs Wasserstoff/Äthan zusammen mit einer bekannten Menge Sauerstoff am Platinkontakt zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt wird. Durch Absorption kann

dann das entstandene Kohlendioxid gemessen werden. Aus diesem Wert und dem Verbrauch an Sauerstoff bei der Verbrennung läßt sich der Wasserstoffgehalt des Gemischs Wasserstoff/Äthan ausrechnen. Da bei den Reduktionsreaktionen der Komplex sowieso immer im Überschuß eingesetzt wird, genügt es im allgemeinen, wenn man die einfache und schnellere Titration der Natronlauge vornimmt und dann mit dem Natriumwert auf den Hydridgehalt des Komplexes zurückschließt, obwohl der Natriumwert sicherlich nicht ganz mit dem wahren Hydridgehalt übereinstimmt. Die Abweichung kommt durch Nebenprodukte im Komplex wie $Na[Al(C_2H_5)_4]$ zustande. Diese Verbindung kann bei der Komplexdarstellung aus Aluminiumtriäthyl und technischem Natriumhydrid entstehen. Letzteres ist oft durch Natriummetall verunreinigt, und dieses metallische Natrium ist in der Lage, bei der Komplexdarstellung das Aluminiumtriäthyl unter Bildung von Natriumaluminiumtetraäthyl umzusetzen. Dabei wird Aluminiummetall abgeschieden:

$$3\ Na + 4\ Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow 3\ Na[Al(C_2H_5)_4] + Al$$

Für den Ablauf der Reduktion mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ ist es wichtig, nach Beendigung der Reaktion sicher zu sein, daß genügend Reduktionsmittel angewendet wurde. Hierzu kann der Gilman-Schulze-Test (28) dienen, mit dessen Hilfe man unverbrauchtes Hydrid nachweisen kann. Wie im Falle des Lithiumalanats oder $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ wird auch beim $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ durch Bildung des blauen Farbstoffs aus Michlers Keton die Anwesenheit von unverbrauchtem Reduktionsmittel angezeigt.

4. Arbeitsmethodik:

Die Reduktion organischer Verbindungen mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ führt man am besten in einem Mehrhalskolben durch, der mit

Rührwerk, Rückflußkühler, Stickstoffzuleitung und Tropftrichter ausgerüstet ist. Die Reduktionen sollen stets unter sorgfältigem Schutz vor Luft und Feuchtigkeit vorgenommen werden, man arbeitet daher am besten unter Stickstoff. Die zu reduzierende Substanz wird in Tetrahydrofuran gelöst und im Reaktionskolben vorgelegt. Die Reduktionslösung wird durch den Tropftrichter allmählich unter Rühren dazugegeben. Die dabei auftretende Reaktionswärme ist so groß, daß man intensiv kühlen muß. Die Reaktionstemperatur wird bei 20° gehalten. Fast alle Reduktionen mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ können bei dieser Temperatur durchgeführt werden. Das Reduktionsmittel wird zweckmäßigerweise immer im Überschuß eingesetzt. Nachdem die ganze Komplexlösung zum Kolbeninhalt dazugegeben ist, wartet man noch einige Minuten und kann sich dann durch den Gilman-Schulze-Test davon überzeugen, daß noch überschüssiges Reduktionsmittel vorhanden ist. Die Reduktion ist dann zu Ende. Bei negativem Verlauf des Tests muß noch einmal Reduktionskomplex dazugegeben werden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsprodukt vorsichtig unter Kühlung mit Alkohol zersetzt und danach mit verdünnter Mineralsäure hydrolysiert. Die zersetzte Lösung wird erschöpfend ausgeäthert und das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Die Reduktionen von verschiedenen organischen Verbindungstypen mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$, die jetzt im einzelnen besprochen werden sollen, haben wir in den meisten Fällen nach dieser Methode mit Erfolg durchgeführt.

5. Die Reduktion organischer Verbindungen mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$:

Ähnlich den Untersuchungen von G. Hesse und R. Schroedel mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ prüften wir eine Reihe von organischen Verbindungen auf ihre Reduzierbarkeit mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$. Unsere Versuche ergaben, daß der Alkylkomplex mit nur einer Ausnahme dieselben Reduktionseigenschaften zeigt wie der ent-

sprechende Alkoholatkomplex. Alle charakteristischen Hydrierungen des $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ können auch mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ durchgeführt werden, allerdings mit dem beachtenswerten Unterschied, daß alle Reduktionen in wesentlich kürzerer Zeit und schon bei Zimmertemperatur ablaufen. Die Reaktionsbedingungen sind viel günstiger als beim $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ und lassen sich direkt mit denjenigen bei der Lithiumalanatreduktion vergleichen.

a) Reduktion der Aldehyde und Ketone:

Bei der Reduktion der Carbonylverbindungen entstehen aus den Aldehyden primäre, aus den Ketonen sekundäre Alkohole, wobei die Reaktion ein Mol Reduktionsmittel pro Mol Aldehyd beziehungsweise Keton verbraucht.

$$R_2C{=}O + Na[Al(C_2H_5)_3H] \longrightarrow R_2CH{-}ONa + Al(C_2H_5)_3 \xrightarrow{H_2O} R_2CHOH$$

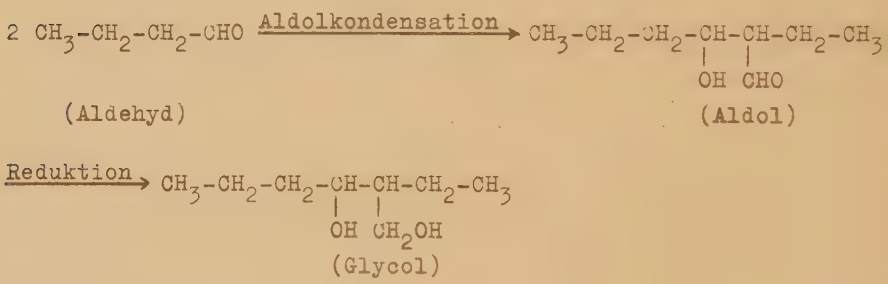
$$R{-}CHO + Na[Al(C_2H_5)_3H] \longrightarrow RCH_2{-}ONa + Al(C_2H_5)_3 \xrightarrow{H_2O} R{-}CH_2OH$$

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Reduktion von verschiedenen Aldehyden und Ketonen zusammengestellt.

Carbonyl-verbindung	Reaktions-temp.	Reaktions-zeit	Reaktionsprodukt	Ausbeute
Benzaldehyd	20°	5 Min	Benzylalkohol	85 %
Benzophenon	20°	5 Min	Benzhydrol	90 %
Acetophenon	20°	10 Min	Phenyläthanol	81 %
Butyraldehyd	20°	15 Min	Butanol	65 %
			3-Hydroxymethyl-heptan-4-ol	22 %

Aus den Reaktionsdaten kann man entnehmen, daß die Reduktion der Aldehyde und Ketone unter denselben Bedingungen wie

bei der Lithiumalanatreduktion vor sich geht. Bemerkenswert ist im Falle des Butyraldehyds, daß hier trotz der so rasch verlaufenden Reaktion eine Nebenreaktion durchgreifen kann. Bevor der ganze Aldehyd durch Reduktion zum Alkohol der kondensierenden Wirkung des alkalischen Reaktionsmediums entzogen ist, wird ein Teil des Aldehyds zum Aldol kondensiert, dann erst wird das Aldol wie eine normale Carbonylverbindung unter Entstehung eines Glycols reduziert. In unserem Beispiel erhält man so aus Butyraldehyd neben der Hauptmenge n-Butanol eine kleine Menge des Glycols 3-Hydroxymethyl-heptan-4-ol.



Die nächste Tabelle bringt nun zum Vergleich die Resultate bei der Reduktion der Carbonylverbindungen mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$.

Carbonyl-verbindung	Reaktions-temp.	Reaktions-zeit	Reaktionsprodukt	Ausbeute
Benzaldehyd	65°	4 Std.	Benzylalkohol	80 %
"	30°	4 Std.	"	58 %
Benzophenon	30°	4 Std.	Benzhydrol	78 %
Acetophenon	65°	5 Std.	Phenyläthanol	77 %
"	30°	8 Std.	"	52 %
Propionaldehyd	30°	6 Std.	Propanol	75 %

Aus den Daten der beiden vorstehenden Tabellen geht deutlich hervor, daß die Reduktion der Aldehyde und Ketone mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ die gleichen Reaktionsprodukte wie mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ liefert. Beim Alkoholatkomplex liegen aber die Ausbeuten etwas tiefer und vor allem werden gegenüber dem neuen Aluminiumalkylkomplex beträchtlich längere Reaktionszeiten benötigt. Außerdem muß beim Alkoholatkomplex, wie die Beispiele Benzaldehyd und Acetophenon zeigen, bei höherer Temperatur gearbeitet werden, da die Ausbeuten bei Raumtemperatur wesentlich niedriger sind.

b) Reduktion der Säurechloride:

Unter den Säurederivaten werden die Säurechloride von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ am leichtesten und mit den besten Ausbeuten zu den primären Alkoholen reduziert. So ist es auch beim Alkoholatkomplex $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$. Bei dieser Reaktion verbraucht ein Mol Säurechlorid zwei Mol des Reduktionsmittels.

$$R\text{-}COCl + 2\ Na[Al(C_2H_5)_3H] \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}ONa + NaCl + 2\ Al(C_2H_5)_3$$

$$\xrightarrow{H_2O} R\text{-}CH_2OH$$

Für je ein Beispiel aus der aromatischen und aliphatischen Reihe sind folgende Resultate erzielt worden:

Säurechlorid	Reaktions-temp.	Reaktions-zeit	Reaktionsprodukt	Ausbeute
Benzoylchlorid	20°	5 Min	Benzylalkohol	90 %
Buttersäurechlorid	0°	10 Min	Butanol	81 %

Auch hier ist wieder bemerkenswert, daß die Reaktionsbedingungen und Reaktionsprodukte genau dieselben sind wie bei

der Säurechloridreduktion mit Lithiumalanat, während bei der gleichen Reaktion des $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ Reaktionszeiten von 2 - 4 Stunden benötigt werden und damit die Verhältnisse beim Alkoholatkomplex wesentlich ungünstiger sind.

c) Reduktion der Ester:

Bei der bisherigen Übereinstimmung in der Reaktionsweise zwischen $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ und $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ überrascht es nicht weiter, wenn es auch gelingt, die Ester mit dem Aluminiumalkylkomplex in sehr glatt verlaufender Reaktion und mit guten Ausbeuten zu den entsprechenden primären Alkoholen zu reduzieren. Diese Reaktion der Ester mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ unterscheidet sich in keiner Weise von der seit langem bekannten Esterreduktion mit Lithiumalanat. Es werden 2 Mol Reduktionskomplex zur Reduktion von einem Mol Ester verbraucht:

$$R\text{-}C(=O)\text{-}OR' + 2\ Na[Al(C_2H_5)_3H] \longrightarrow R\text{-}CH_2ONa + NaOR' + 2\ Al(C_2H_5)_3$$

$$\xrightarrow{H_2O} R\text{-}CH_2OH$$

Die Ergebnisse der Esterreduktion sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Ester	Reaktions-temp.	Reaktions-zeit	Reaktionsprodukt	Ausbeute
Benzoesäure-äthylester	20°	10 Min	Benzylalkohol	80 %
Zimtsäure-methylester	20°	10 Min	Zimtalkohol	78 %
Caprylsäure-äthylester	20°	15 Min	Octanol	77 %

Bemerkenswert ist, daß im Falle der Reduktion des Zimtsäureesters in guter Ausbeute der Zimtalkohol entsteht. Mit Lithiumalanat wird nämlich bei Zimtsäurederivaten außer der funktionellen Gruppe auch die Doppelbindung, die ja im Konjugationstyp Aryl-CH=CH-CO- besonders aktiviert ist, hydriert. Man kann allerdings auch mit Lithiumalanat den Zimtalkohol erhalten, wenn man bei tieferer Temperatur und ohne Überschuß am Reduktionsmittel arbeitet.

Schaut man sich nun die Reaktionsbedingungen bei der Reduktion der Ester mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ an, so kann man wiederum einen beträchtlichen Unterschied in den Reaktionszeiten feststellen. Während man mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ in wenigen Minuten die Ester reduzieren kann, benötigt man dazu mit dem Alkoholatkomplex 3 - 4 Stunden.

Esterreduktion mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$

Ester	Reaktions-temp.	Reaktions-zeit	Reaktionsprodukt	Ausbeute
Buttersäure-äthylester	30°	4 Std.	Butanol	80 %
Stearinsäure-äthylester	30°	4 Std.	1-Octadecyl-alkohol	81 %
Benzoesäure-äthylester	65°	3 Std.	Benzylalkohol	76 %

d) Reduktion der Säureanhydride:

Sehr merkwürdig verläuft die Reaktion von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ mit Säureanhydriden. Nach den bisherigen Resultaten sollte man erwarten, daß in diesem Fall auch Reduktion eintritt, denn sowohl $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ als auch Lithiumalanat reduzieren die Säureanhydride in glatter Reaktion zu Alkoholen. Um so überraschender ist jetzt das anormale Verhalten von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$. Obwohl bei allen Versuchen zwischen Benzoesäureanhydrid und

dem Aluminiumalkylkomplex eine lebhafte Reaktion zu beobachten war, konnte bei der Aufarbeitung kein Reduktionsprodukt, sondern immer nur die entsprechende Säure fast quantitativ zurückerhalten werden. Ähnlich scheint die Reaktion mit Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid zu verlaufen. Eine Erklärung für das unerwartete Verhalten des $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ kann bisher nicht gegeben werden.

e) Reduktion von Nitroverbindungen:

Die Reaktion von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ mit Nitroverbindungen haben wir nur an einem aromatischen Beispiel untersucht. Nitrobenzol wird dabei in einer sehr stürmisch verlaufenden, exothermen Reaktion in 75%-iger Ausbeute zum Azobenzol reduziert. Damit ist das Reduktionsprodukt genau das gleiche wie bei der Reduktion des Nitrobenzols durch $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$. Ein Mol Nitrobenzol verbraucht 4 Mol des Reduktionsmittels. Als Reaktionsgleichung kann man die gleiche Formulierung wie beim Alkoholatkomplex vornehmen:

$$2\ C_6H_5NO_2 + 8\ Na[Al(C_2H_5)_3H] \longrightarrow C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_5 + 4\ Na_2O + 4\ H_2 + 8\ Al(C_2H_5)_3$$

Charakteristisch für die Reaktion ist das Auftreten einer intensiven roten Färbung. Diese Farbreaktion kann auch bei der Reduktion des Nitrobenzols mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ und mit Lithiumalanat beobachtet werden. Außerdem benötigt die Reaktion mehr Zeit als die bisher beschriebenen Reaktionen mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ und verläuft unter Wasserstoffentwicklung. Mit überschüssigem Komplex wird die Stufe der Azoverbindung nicht überschritten. Damit stimmen äußerer Verlauf und Ergebnis der Reduktion des Nitrobenzols vollkommen überein mit der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen durch $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$.

f) Reduktion der Nitrile:

Die bisher untersuchten Reaktionen des $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ haben

gezeigt, daß die Reduktion der Aldehyde Ketone, Ester, Säurechloride und aromatischen Nitroverbindungen zu denselben Ergebnissen wie mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ führt. Daher kann man mit Recht vermuten, daß die Nitrile durch $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ in der gleichen Weise wie mit dem Alkoholatkomplex reduziert werden können. Tatsächlich gelingt es ohne weiteres, die aromatischen Nitrile wie mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ bis zur Aldehydstufe zu reduzieren. Die Reaktion verläuft dabei unter Verbrauch von 1 Mol Reduktionsmittel pro Mol Nitril.

$$R\text{-}CN + Na[Al(C_2H_5)_3H] \longrightarrow [R\text{-}CH{=}N\text{-}Al(C_2H_5)_3]^- Na^+ \xrightarrow{H_2O}$$

$$R\text{-}CHO + NH_3 + NaOH + Al(OH)_3 + 3\ C_2H_6$$

Der Mechanismus der Reduktion dürfte so zu erklären sein, daß zunächst eine Polarisation der C≡N-Dreifachbindung eintritt und nun am C-Atom das komplexe Anion $[Al(C_2H_5)_3H]^-$ angreift, da an dieser Stelle Elektronenmangel herrscht. Die dabei entstehende Aldiminstufe wird nicht weiterreduziert, sondern ist stabilisiert und kann durch Hydrolyse in den Aldehyd überführt werden. Bei dem ganzen Reduktionsvorgang ist die Frage, in welcher Weise sich das Aluminiumtriäthyl an der Bildung des Aldiminkomplexes beteiligt, nicht geklärt. Die Reaktionsbedingungen bei der Reduktion der Nitrile mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ sind wesentlich günstiger als bei der gleichen Reaktion des Äthylatkomplexes. Dies gilt besonders bezüglich der sehr kurzen Reaktionszeiten. Die Nitrilreduktion mit dem Aluminiumtrialkylkomplex läuft nämlich innerhalb weniger Minuten und bei Raumtemperatur ab, während beim Alkoholatkomplex zwei und mehr Stunden Reaktionsdauer notwendig sind.

Wir haben nur an wenigen aromatischen Nitrilen die Reaktion mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ ausprobiert, um uns dann vor allem mit dem Problem der Reduktion aliphatischer Nitrile zu beschäfti-

gen. Leider ist es aber so, daß alle Versuche mit den aliphatischen Nitrilen zu negativen Ergebnissen führen, denn es ist bei keinem aliphatischen Nitril gelungen, die Aldehydstufe zu fassen. Der Aluminiumtrialkylkomplex zeigt also hierbei die gleichen Eigenschaften wie der Alkoholatkomplex. Dieser Tatbestand ändert sich auch nicht, wenn man die Reaktionsdauer und die Reaktionstemperatur variiert. Die in der Einleitung bereits formulierten Gründe für das Versagen der Reduktion aliphatischer Nitrile mit dem Natriumtriäthoxyaluminiumhydrid dürften damit hier ebenfalls Gültigkeit haben. Offensichtlich begünstigt auch hier der alkalisch reagierende Reduktionskomplex die Nitrilkondensation.

Übersicht über die Nitrilreduktion mit $Na\left[Al(C_2H_5)_3H\right]$

Nitril	Reaktionstemp.	Reaktionszeit	Aldehyd	Ausbeute als DNP
Benzonitril	20°	5 Min	Benzaldehyd	84 %
p-Tolunitril	20°	5 Min	p-Toluylaldehyd	80 %
α-Naphthonitril	20°	5 Min	α-Naphthaldehyd	80 %
Propionitril	20°	5 Min	Propionaldehyd	0
"	65°	5 Std.	"	0
Butyronitril	20°	5 Min	Butyraldehyd	0
"	65°	5 Std.	"	0
Capronitril	20°	5 Min	Hexanal	0
"	65°	5 Std.	"	0

Die Ergebnisse der Nitrilreduktion zeigen, daß man mit dem Aluminiumtriäthylkomplex $Na\left[Al(C_2H_5)_3H\right]$ ein neues Reduktionsmittel in der Hand hat, das die aromatischen Nitrile partiell bis zur Aldiminstufe reduzieren kann und damit ebenfalls Aldehyde aus Nitrilen der aromatischen Reihe zugänglich macht. Berücksichtigt man die einfache Darstellungsweise von $Na\left[Al(C_2H_5)_3H\right]$ sowie die günstigen Reaktionsbedingungen bei der Nitrilreduktion mit diesem Komplex, so stellt diese Methode der Nitrilreduktion eine Verbesserung und Ergänzung des

bisher bekannten Verfahrens mit Natriumtriäthoxyaluminiumhydrid dar.

6. Folgerungen aus den Versuchsergebnissen:

Durch Untersuchungen von H. Meerwein ist schon lange bekannt (29), daß Aluminiumtrialkyle selbst in der Lage sind, Carbonylverbindungen zum Alkohol zu reduzieren. Dabei verhält sich das Aluminiumtrialkyl wie eine Mischung aus Aluminiumhydrid und Olefin, so daß bei dieser Reaktion das Aluminiumhydrid als eigentliches Reduktionsmittel anzusehen ist.

$$R\text{-}CHO + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}al \longrightarrow R\text{-}CH_2O\text{-}al + R\text{-}CH{=}CH_2$$

Außerdem ist bekannt, daß die Aluminiumtrialkyle mit verschiedenen Verbindungen leicht Grignardreaktionen eingehen, wie man es von einer so reaktionsfähigen, metallorganischen Verbindung auch erwarten würde. So wird zum Beispiel Benzaldehyd durch Aluminiumtriäthyl nicht zum Benzylalkohol reduziert, sondern vornehmlich zum Phenylätbylcarbinol umgesetzt. Bei den bisher beschriebenen Reaktionen des $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ fällt daher besonders die Tatsache auf, daß alle Reduktionen nur unter stöchiometrischem Verbrauch des komplex gebundenen, aktiven Hydrids und immer ohne Beteiligung des Komplexpartners Aluminiumtriäthyl am Reduktionsvorgang ablaufen. Außerdem ist kein einziges Beispiel einer Grignardreaktion gefunden worden. Offenbar hat also das Aluminiumtriäthyl seine große Reaktionsfähigkeit infolge der Komplexbindung mit Natriumhydrid verloren und verhält sich nun beim Reduktionsvorgang als neutraler Komplexpartner ähnlich dem Aluminiumäthylat im $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$. Bei der großen Übereinstimmung in der Reaktionsweise des $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ mit $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$, Lithiumalanat und verwandten komplexen Hydriden kann man daher wohl auch einen

ähnlichen Mechanismus der Reduktionsreaktionen annehmen. Danach dürfte bei der Reduktion der Carbonylverbindungen im wesentlichen die Reaktion durch den nucleophilen Angriff des komplexen Anions $\left[Al(C_2H_5)_3H\right]^-$ an der polarisierten C=O-Doppelbindung zu erklären sein. Das Hydridion wird dabei auf das C-Atom übertragen, an dem ja durch die Polarisation ein Elektronenmangel eingetreten ist.

$$\geq C=\bar{O} \longleftrightarrow \geq C^{(+)}-\bar{O}|^{(-)} \xrightarrow{\left[Al(C_2H_5)_3H\right]^-} CH-\bar{O}|^{(-)} + Al(C_2H_5)_3$$

Die Frage, auf welche Weise und ob überhaupt das Hydridion aus dem komplexen Anion entlassen wird, und welche Rolle dann das freigewordene Aluminiumtriäthyl übernimmt, ist noch offen.

Die Reaktionen des $Na\left[Al(C_2H_5)_3H\right]$ mit den verschiedenen organischen Verbindungstypen haben gezeigt, daß dieser Komplex ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel darstellt. Auf Grund der Reduktionsergebnisse kann man ihn zwischen Lithiumalanat und Natriumtriäthoxyaluminiumhydrid in der Reihe der komplexen Hydride einordnen. In vielen Fällen gleicht $Na\left[Al(C_2H_5)_3H\right]$ in der Reduktionskraft sogar vollkommen dem Lithiumalanat, denn die Aldehyde, Ketone, Säurechloride und Ester werden, wie unsere Versuche gezeigt haben, von beiden Komplexen unter genau den gleichen Reaktionsbedingungen mit dem gleichen Erfolg zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Da man sich den Aluminiumtrialkylkomplex unter geringstem Aufwand aus dem durch die Technik heute leicht zugänglichen Ausgangsmaterial auf einfache weise selbst herstellen kann, besteht durchaus die Möglichkeit, statt des teuren Lithiumalanats dieses neue komplexe Hydrid als gleichwertiges Reduktionsmittel zu verwenden. In einem solchen Fall ist dann allerdings zu berücksichtigen, daß im Lithiumalanat bis zu vier Reduktionsäquivalente ausgenutzt werden können, während im $Na\left[Al(C_2H_5)_3H\right]$ immer nur ein Reduktionsäquivalent

zur Verfügung steht. Das bedeutet, daß bei der Reduktion mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ im Vergleich zum Lithiumalanat bis zur vierfachen Menge Aluminiumhydroxid bei der präparativen Aufarbeitung anfallen, was unter Umständen ein Nachteil zuungunsten des Aluminiumtrialkylkomplexes sein kann.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß erst in jüngster Zeit mit dem Natrium-aluminium-äthyl-äthoxydihydrid $Na[Al(C_2H_5)(OC_2H_5)H_2]$ und dem Natrium-aluminium-diäthoxydihydrid $Na[Al(OC_2H_5)_2H_2]$ zwei ähnlich gebaute Alkalihydridkomplexe entwickelt worden sind, die ebenfalls ausgezeichnete Reduktionseigenschaften besitzen (30). Beide Komplexe werden bereits mit großem Erfolg in der Technik an Stelle von Lithiumalanat zu Reduktionen bei Synthesen in der Vitamin-A-Reihe herangezogen (31).

V. Versuche zur Reduktion aliphatischer Nitrile mit $Li[Al(C_2H_5)_3H]$:

Nachdem die Reduktion der aliphatischen Nitrile mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ zu keinem Aldehyd geführt hatte, stellten wir uns den analog gebauten Lithiumkomplex $Li[Al(C_2H_5)_3H]$ her, um dessen Reaktionsweise mit den aliphatischen Nitrilen zu untersuchen. Es konnte doch möglich sein, daß man mit diesem Lithiumkomplex auf Grund seiner geringeren Basizität die aliphatischen Aldehyde aus den entsprechenden Nitrilen darstellen kann.

Der Lithiumkomplex wird aus Lithiumhydrid und Aluminiumtriäthyl nach genau demselben Verfahren wie $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ erhalten. Er zeigt im wesentlichen auch die gleichen Eigenschaften wie der Natriumkomplex und wird am besten ebenfalls in einer Lösung in Tetrahydrofuran als Reduktionsmittel benutzt. Für die Aktivitätsbestimmung dieser Reduktionslösung

gilt genau das gleiche wie beim Natriumkomplex. Unsere Reduktionsversuche an aliphatischen Nitrilen haben nun ergeben, daß auch der Lithiumkomplex nicht in der Lage ist, die aliphatischen Nitrile zur Aldehydstufe zu reduzieren. Die Resultate waren stets negativ, so daß wir diese Versuche bald aufgegeben haben.

VI. Darstellung von Aldehyden aus Nitrilen durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid:

Im Zuge der systematischen Untersuchungen über die aluminiumorganische Synthese haben K. Ziegler und Mitarbeiter (32) einige Verfahren ausgearbeitet, nach denen sich heute Dialkylaluminiumhydride einfach und billig herstellen lassen. Von denselben Autoren wurde daraufhin die nun leicht zugängliche Verbindungsklasse auf ihre Eigenschaften und besondere Reaktionsweise geprüft, wobei sich die Vermutung bestätigte, daß es sich bei den Aluminiumdialkylhydriden um ausgezeichnete Reduktionsmittel handelt. So fanden K. Ziegler, K. Schneider und J. Schneider (19) zum erstenmal, daß man mit Diäthylaluminiumhydrid $Al(C_2H_5)_2H$ und Diisobutylaluminiumhydrid $Al(i\text{-}C_4H_9)_2H$ Aldehyde, Ketone und Ester leicht zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren kann. Ebenfalls glatt gelingt die Hydrierung der C=N-Doppelbindung in Heterocyclen und auch die Reduktion der Nitrile (20). Bei allen Verfahren zeigt das Dialkylaluminiumhydrid die gleichen Reduktionseigenschaften wie das Lithiumalanat. Von K. Ziegler kam daher schließlich die Anregung, die Dialkylaluminiumhydride als Ersatz für das teure Lithiumalanat zu verwenden.

Die Reduktion der Nitrile stellt allerdings einen Sonderfall dar, denn hier zeigt das Dialkylaluminiumhydrid gegenüber dem Lithiumalanat ein unterschiedliches Verhalten. Genau wie mit dem Lithiumalanat kann man auch mit Dialkylaluminiumhy-

drid die Nitrile zum entsprechenden Amin reduzieren; aber unter bestimmten Voraussetzungen ist es möglich, die Reduktion nur bis zur Aldiminstufe durchzuführen und daraus dann den entsprechenden Aldehyd zu gewinnen. Nach einer Patentschrift (21) erhält man gute Aldehydausbeuten bei der Reduktion von Nitrilen der gemischt aliphatisch-aromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen und gemischt aliphatisch-heterocyclischen Reihe, wenn man die Reaktion unter trockener Stickstoffatmosphäre bei -50° bis $+50^{\circ}$ in einem inerten Lösungsmittel vornimmt und dabei pro Mol Nitril ein Mol Reduktionsmittel verwendet. Bei anderen Mengenverhältnissen erhält man wesentlich schlechtere Aldehydausbeuten. Man bekommt vor allem gute Resultate mit solchen Aluminiumdialkylhydriden, bei denen die Alkylgruppen zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen haben. Besondere Bedeutung hat diese Reaktion für die Herstellung von ß-Ionylidenacetaldehyd aus ß-Ionylidenacetonitril und Vitamin-A-aldehyd aus Vitamin-A-säurenitril erlangt. In der Einleitung zu dieser Arbeit wurde schon erwähnt, daß das Lithiumalanat nur in ganz wenigen Fällen in der Lage ist, die Nitrile partiell zur Aldiminstufe zu reduzieren, da bei fast allen Nitrilen ein Teil zum Amin durchhydriert wird, während der Rest nicht umgesetzt wird. Das Lithiumalanat ist also nicht in dem Maße wie die Dialkylaluminiumhydride fähig, Aldehyde durch Reduktion der Nitrile zugänglich zu machen.

Wir haben nun die Reaktion der Nitrile mit Dialkylaluminiumhydriden genauer untersucht und dabei festgestellt, daß die Reduktion bis zur Aldiminstufe nicht auf die oben angegebenen Nitrile beschränkt ist, sondern allgemein gültig ist. Insbesondere gelingt es jetzt zum erstenmal, auch die unverzweigten aliphatischen Nitrile in guter Ausbeute zu den entsprechenden Aldehyden umzusetzen. Wie im Verlauf dieser Arbeit gezeigt wurde, hatte ja gerade diese Reaktion bei den verschiedenen komplexen Hydriden immer zu negativen Resultaten geführt. Für eine Reihe von aliphatischen und aromatischen Nitrilen haben wir die Reaktionsbedingungen und Alde-

hydausbeuten bestimmt und dabei ausschließlich das Diisobutylaluminiumhydrid als Reduktionsmittel benutzt, da diese Verbindung am einfachsten von allen Dialkylaluminiumhydriden zugänglich ist und sich im Labor mit geringstem Aufwand darstellen läßt.

Unsere Versuche haben wir allerdings in Unkenntnis eines russischen Aufsatzes gemacht, der, wie wir erst jetzt nach Abschluß unserer Arbeiten feststellen konnten, in den Berichten der Akademie der Wissenschaften der UDSSR schon veröffentlicht wurde und der die gleichen Untersuchungen zum Thema hat (33). Die Resultate, die wir bei unseren Reduktionsreaktionen erzielten, bestätigen in jeder Beziehung die Versuchsergebnisse der russischen Autoren.

1. Darstellung von Diisobutylaluminiumhydrid:

Alle Aluminiumtrialkyle zeigen eine gewisse Tendenz, unter Abspaltung von einem Olefin in die entsprechende Aluminiumdialkylhydridverbindung überzugehen. Diese Neigung ist bei solchen Aluminiumtrialkylen mit α-verzweigter Alkylgruppe besonders groß. Das führt dann dazu, daß das Aluminiumtriisobutyl schon bei einfachem Erhitzen auf 100 - 150° in einer Gleichgewichtsreaktion sehr lebhaft ein Mol Isobuten abspaltet und in Diisobutylaluminiumhydrid übergeht (34).

$$Al(i\text{-}C_4H_9)_3 \xrightleftharpoons{100\text{-}150^\circ} Al(i\text{-}C_4H_9)_2H + CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH_3$$

Entfernt man aus diesem Gleichgewicht das leicht flüchtige Olefin, so bildet sich letzten Endes aus dem Aluminiumtrialkyl quantitativ die gewünschte Aluminiumdialkylhydridverbindung. Auf diese Weise stellt das Diisobutylaluminiumhydrid die am bequemsten zugängliche Dialkylhydridverbindung des Aluminiums dar. Das Ausgangsmaterial Aluminiumtriisobutyl

wird heute nach dem Ziegler-Verfahren (35) billig in der Technik hergestellt und kann als die am leichtesten technisch darstellbare metallorganische Verbindung bezeichnet werden.

Wir haben nun das im Handel erhältliche, rohe Aluminiumtriisobutyl in einer geeigneten Apparatur auf 100 - 140° vorsichtig erhitzt und dabei mittels Ölpumpe ständig das abgespaltene Isobuten abgezogen. Nach Beendigung der Olefinabspaltung erhält man das praktisch reine Diisobutylaluminiumhydrid durch Hochvakuumdestillation als eine farblose Flüssigkeit vom Sdp: 100 - 110°/2 · 10^{-3} Torr.

Die Verbindung hat die gleichen Eigenschaften wie die Aluminiumalkyle, sie ist daher sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und kann nur unter vollkommenem Luftausschluß längere Zeit aufbewahrt werden. An der Luft tritt Selbstentzündung ein und mit Wasser reagiert das Diisobutylaluminiumhydrid explosionsartig. Das Arbeiten mit dieser Substanz soll daher stets mit großer Vorsicht und unter peinlichem Luftausschluß vor sich gehen.

2. Aktivitätsbestimmung des Diisobutylaluminiumhydrids:

Die Analyse des Diisobutylaluminiumhydrids beschränkt sich im allgemeinen auf die quantitative Bestimmung der Aluminium-Wasserstoffbindung. Hierzu ist von W.P. Neumann (36) ein gasvolumetrisches Verfahren für die Routineanalyse im Labor entwickelt worden. Die Methode beruht darauf, daß man im Aluminiumdialkylhydrid selektiv den Wasserstoff in Freiheit setzt und dann volumetrisch bestimmt. Hierzu eignet sich die Reaktion von Aluminiumdialkylhydriden mit sekundären Aminen, insbesondere mit Monomethylanilin, die bei Einhaltung bestimmter Bedingungen nur unter Wasserstoffentwicklung vor sich geht:

$$AlR_2H + HNR'_2 \longrightarrow R_2\text{-}Al\text{-}NR'_2 + H_2$$

Die Reaktion muß unterhalb oder bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ablaufen. Steigt nämlich die Temperatur während der Zersetzungsreaktion über 30° an, so kann der Wasserstoffwert durch Kohlenwasserstoffbildung verfälscht werden. Daher empfiehlt es sich, folgendermaßen zu verfahren: Die Zersetzung des Dialkylaluminiumhydrids wird im Zerewitinoff-Gerät vorgenommen. Während der Zersetzung wird das Reaktionsgefäß kräftig gekühlt, so daß die Reaktion nicht zu heftig wird und die Temperatur nicht über Zimmertemperatur ansteigen kann. Die entwickelte Gasmenge besteht dann aus reinem Wasserstoff und ist dem in der Analysenprobe vorhandenen Gehalt an Dialkylaluminiumhydrid direkt äquivalent.

3. Arbeitsmethodik:

Zur Reduktion der Nitrile mit Diisobutylaluminiumhydrid eignet sich die gleiche Apparatur, wie sie schon bei den Versuchen mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ beschrieben wurde. Zweckmäßigerweise arbeitet man auch hier unter einem Strom von trockenem, reinem Stickstoff. Das Nitril wird in wenig absolutem Tetrahydrofuran gelöst und im Reaktionskolben vorgelegt, dazu läßt man dann das Reduktionsmittel langsam unter Rühren zufließen. Die dabei auftretende Reaktionswärme wird durch intensive Kühlung beseitigt. Die Reaktionstemperatur soll sich im allgemeinen um Zimmertemperatur bewegen. Nach wenigen Minuten ist die Reaktion schon beendet. Zunächst wird dann der Aldiminkomplex unter kräftiger Kühlung mit Alkohol zersetzt und schließlich das Reaktionsprodukt in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und hydrolysiert. Mit Äther wird dann der entstandene Aldehyd extrahiert und wie gewöhnlich aufgearbeitet. Zur Bestimmung der Aldehydausbeute kann man auch den Aldehyd direkt nach der Hydrolyse in einem aliquoten Teil mit schwefelsaurer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin fällen.

4. Reduktion der Nitrile:

Nach der eben geschilderten Methode haben wir jetzt eine Anzahl von Nitrilen untersucht und die jeweils besten Bedingungen zur Aldehyddarstellung ermittelt. In erster Linie bestand dabei die Aufgabe darin, in einer Reihe von Versuchen durch Variierung der Reaktionsbedingungen die günstigsten Verhältnisse festzustellen. Für das Capronitril bringt die folgende Übersicht eine solche Versuchsreihe.

Molverhältnis Capronitril/AlR_2H	Reaktions-temp.	Reaktions-zeit	Ausbeute an Hexanal als DNP-Derivat bestimmt
0,01 : 0,01	20°	5 Min	65 %
0,01 : 0,011	20°	5 Min	71 %
0,01 : 0,012	20°	5 Min	82 %
0,01 : 0,013	20°	5 Min	76 %
0,01 : 0,014	20°	5 Min	69 %
0,01 : 0,012	20°	2 Std	70 %
0,01 : 0,012	65°	30 Min	72 %

Aus den Resultaten dieser Versuchsreihe geht hervor, daß man die Reduktion des Capronitrils mit Diisobutylaluminiumhydrid am besten mit einem Molverhältnis Nitril/Reduktionsmittel von 1 : 1,2 durchführt, um maximale Aldehydausbeute zu erhalten. Außerdem erweisen sich Zimmertemperatur und kurze Reaktionsdauer als günstig, denn bei Erhöhung der Temperatur oder auch bei längeren Reaktionszeiten werden die Aldehydausbeuten schlechter. Von entscheidender Bedeutung ist aber auf jeden Fall die Menge des eingesetzten Reduktionsmittels. Aus den einzelnen Reaktionsdaten der Versuchsreihe kann man ersehen, daß bei Erhöhung der Reduktionsmittelmenge von Versuch zu Versuch die Aldehydausbeute ansteigt und schließlich bei einem Verhältnis Nitril/Reduktionsmittel 1 : 1,2 ihr Maximum erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Reduktionsmittelmenge sinkt dann die Aldehydausbeute wieder beträchtlich ab.

Dieses Verhalten des Capronitrils bei der Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid, das auch alle anderen Nitrile bei dieser Reaktion zeigen, beruht darauf, daß die Dialkylaluminiumhydride in der Lage sind, die Nitrile über die Aldiminstufe hinaus bis zum Amin zu reduzieren. Dieser Fall tritt aber erst dann ein, wenn praktisch alles vorhandene Nitril bereits zum Aldimin reduziert ist und nun noch überschüssiges Reduktionsmittel zur Weiterreduktion vorhanden ist. Theoretisch verbraucht die Reduktion von einem Mol Nitril bis zur Aldiminstufe 1 Mol Diisobutylaluminiumhydrid.

$$R\text{-}CN + Al(i\text{-}C_4H_9)_2H \longrightarrow R\text{-}CH{=}N\text{-}Al(i\text{-}C_4H_9)_2 \xrightarrow{H_2O} R\text{-}CHO$$

In der Praxis erhält man aber, wie die Versuchsreihe am Beispiel des Capronitrils zeigt, erst bei einem geringen Überschuß des Reduktionsmittels von etwa 20 % die maximale Aldehydausbeute. Erst bei einem noch höheren Überschuß als 20 % macht sich die Weiterreduktion zum Amin durch Absinken der Aldehydausbeuten bemerkbar. Wendet man nun sogar einen Reduktionsmittelüberschuß von 100 % und mehr an, so wird praktisch das gesamte Nitril zum Amin reduziert, und man erhält gar keinen Aldehyd mehr.

Das Verhalten des Capronitrils bei der Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid ist typisch für die Reduktion der Nitrile mit Dialkylaluminiumhydriden, so daß die am Beispiel des Capronitrils gewonnenen Erkenntnisse sich sinngemäß auch auf die Aldehyddarstellung aus verschiedenen anderen Nitrilen anwenden lassen. Auf diese Weise haben wir eine ganze Reihe aliphatischer und aromatischer Nitrile mit Diisobutylaluminiumhydrid reduziert und die entsprechenden Aldehyde in guter Ausbeute erhalten können. Die jeweils günstigsten Verhältnisse zur Aldehyddarstellung sind für die einzelnen Nitrile in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nitril	Molverhältn. Nitril:AlR_2H	Reaktionstemp.	zeit	Aldehyd	Ausbeute als DNP
Propionitril	1:1,24	20°	5 Min	Propionaldehyd	78 %
Butyronitril	1:1,23	20°	5 Min	Butyraldehyd	79 %
Capronitril	1:1,20	20°	5 Min	Capronaldehyd	82 %
Pelargonitril	1:1,18	20°	5 Min	Pelargonaldehyd	83 %
Benzylcyanid	1:1,18	20°	5 Min	Phenylacetaldehyd	65 %
Acrylnitril	1:1,18	20°	5 Min	Acrolein	32 %
9-Cyanfluoren	1:1,19	20°	5 Min	9-Formylfluoren	86 %
o-Tolunitril	1:1,23	20°	5 Min	o-Toluylaldehyd	86 %
m-Tolunitril	1:1,25	20°	5 Min	m-Toluylaldehyd	84 %
p-Tolunitril	1:1,23	20°	5 Min	p-Toluylaldehyd	87 %
p-Chlorbenzonitril	1:1,26	20°	5 Min	p-Chlorbenzaldehyd	84 %
o-Methoxybenzonitril	1:1,27	20°	5 Min	o-Methoxybenzaldehyd	80 %
p-Methoxybenzonitril	1:1,27	20°	5 Min	p-Methoxybenzaldehyd	83 %
α-Naphthonitril	1:1,24	20°	5 Min	α-Naphthaldehyd	82 %
Phthalodinitril	1:1,25	20°	5 Min	Phthaldialdehyd	0

Die angegebenen Aldehydausbeuten sind alle durch quantitative Fällung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons bestimmt worden, gleichzeitig haben wir dann die DNP-Derivate zur Identifizierung der erhaltenen Aldehyde benutzen können.

Unsere Versuchsergebnisse zeigen nun deutlich, daß sowohl

die aromatischen als auch die aliphatischen Nitrile in durchschnittlich 80 - 90%-iger Ausbeute bis zur Aldehydstufe durch Diisobutylaluminiumhydrid reduziert werden können. Damit erweist sich das Diisobutylaluminiumhydrid als ein für die Nitrilreduktion besonders geeignetes Reduktionsmittel, denn es lassen sich jetzt die verschiedensten Nitrile unabhängig von ihrer Konstitution unter sehr günstigen Reaktionsbedingungen mit Erfolg zur Aldehydstufe reduzieren. Weniger gute Aldehydausbeuten werden mit diesem Verfahren lediglich bei solchen Nitrilen erhalten, aus denen extrem empfindliche Aldehyde entstehen. Während der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes können natürlich solche leicht veränderliche Aldehyde schnell kondensieren. Dieser Umstand trifft zum Beispiel für den Phenylacetaldehyd und auch das Acrolein zu, wie man aus den Ergebnissen der Reduktion von Benzylcyanid und Acrylnitril ersehen kann. Außerdem kann die Nitrilreduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid versagen, wenn Nitro-, Carbonyl-, Carboxyl-, Estergruppen und ähnliche im Molekül vorhanden sind, da das Reduktionsmittel von diesen Substituenten ebenfalls angegriffen wird.

Völlig aus dem Rahmen fällt die Reduktion des Phthalodinitrils mit Diisobutylaluminiumhydrid. Statt des zu erwartenden Phthaldialdehyds erhält man ein undefiniertes Gemisch von tiefgefärbten Substanzen, deren Eigenschaften mit denen des Phthalocyanins zu vergleichen sind. So fällt besonders der hohe Schmelzpunkt dieser intensiv blau-schwarz gefärbten Produkte auf, der weit über 300° liegt, sowie die Schwerlöslichkeit in den normalen organischen Lösungsmitteln. Das Reduktionsprodukt des Phthalodinitrils löst sich mit dunkelblauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und zeigt damit auch in dieser Hinsicht ähnliche Eigenschaften wie das Phthalocyanin.

5. Vergleich zwischen Diisobutylaluminiumhydrid und den komplexen Hydriden:

Die zu Beginn der Arbeit gestellte Aufgabe, nämlich ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung aliphatischer Aldehyde durch Reduktion der entsprechenden Nitrile zu entwickeln, ist durch die Untersuchung der Nitrilreduktion mittels Diisobutylaluminiumhydrid und Klärung der dabei sich ergebenden Verhältnisse erfüllt worden. Bekanntlich sind die komplexen Hydride $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ und, wie sich im Laufe dieser Arbeit herausgestellt hat, auch $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ nur dazu geeignet, allein aus den aromatischen Nitrilen durch Reduktion die Aldehyde zugänglich zu machen. Mit dem Diisobutylaluminiumhydrid ist jetzt ein universell anwendbares Reduktionsmittel gefunden worden, das in seinen Reduktionseigenschaften den komplexen Hydriden weit überlegen ist, denn es ist in der Lage, unabhängig von ihrer Konstitution alle Nitrile, also nicht nur die aromatischen, sondern auch die aliphatischen, in gleich guter Ausbeute und unter einfachen Reduktionsbedingungen zur Aldehydstufe zu reduzieren. Die erfolgreiche Reduktion in der aliphatischen Reihe ist hier deshalb möglich, weil der Reaktionsablauf im neutralen Medium vor sich geht. Es fehlt hier also die katalysierende Wirkung der basischen Komplexe, die bei der Reduktion der aliphatischen Nitrile mit den komplexen Hydriden immer zu unerwünschten Kondensationen geführt hat. Mit der erfolgreichen Nitrilreduktion in der aliphatischen Reihe ist jetzt eine auf diesem Gebiet der systematischen organischen Chemie noch bestehende Lücke geschlossen worden.

Da die komplexen Hydride und hier vor allem das Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrid nur auf umständliche Weise darstellbar sind, kommt selbst das bewährte Verfahren der Reduktion der aromatischen Nitrile durch die komplexen Hydride nicht mehr in Betracht, denn durch die einfache Herstellungsweise des Diisobutylaluminiumhydrids ist letzteres viel schneller zu erhalten und daher auch in dieser Beziehung den komplexen Hydriden überlegen.

Insgesamt gesehen hat das Diisobutylaluminiumhydrid nicht nur die besseren und universelleren Reduktionseigenschaften, sondern es ist auch wesentlich leichter zugänglich als die komplexen Hydride; die Vorteile des Diisobutylaluminiumhydrids sind also so groß, daß man die Nitrilreduktion durch die komplexen Hydride als vollkommen überholt betrachten kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Natriumhydrid, Lithiumhydrid:

Die zur Darstellung der komplexen Hydride benötigten Alkalihydride Natriumhydrid und Lithiumhydrid haben wir von der Firma Degussa bezogen. Das Lithiumhydridpräparat bestand aus der reinen Verbindung und stellte ein graues, hartes und sehr grobkörniges Produkt dar. Beim Natriumhydrid handelte es sich um eine 20%-ige Suspension desselben in Xylol. Das Natriumhydrid enthielt noch als Verunreinigung wechselnde Mengen an metallischem Natrium. Beim Arbeiten mit Natriumhydrid ist im allgemeinen strenger Feuchtigkeitsausschluß notwendig. Es bedarf jedoch keiner besonderen Abfüllvorrichtung bei Verwendung der Natriumhydrid-Suspension. Wenn man vorsichtig und schnell genug arbeitet, kann die Suspension ohne weiteres aus der Vorratsflasche in die Reaktionsgefäße abgegossen werden, die man am besten vorher mit trockenem Stickstoff geflutet hat.

2. Aluminiumtriäthyl, Aluminiumtriisobutyl:

Die beiden Aluminiumtrialkyle Aluminiumtriäthyl und Aluminiumtriisobutyl haben wir bei der Firma Schering A.G., Werk Bergkamen, in Spezialbehältern aus Aluminium bezogen. Das Aluminiumtriäthyl brauchten wir zur Darstellung der komplexen Hydride mit Natrium- und Lithiumhydrid, während das Aluminiumtriisobutyl zur Herstellung von Diisobutylaluminiumhydrid notwendig war.

Da es sich bei den Aluminiumtrialkylen um überaus feuergefährliche Substanzen handelt, muß mit äußerster Vorsicht und Sorgfalt mit diesen Verbindungen umgegangen werden. Beim Arbeiten mit den Aluminiumalkylverbindungen ist stets dar-

auf zu achten, daß die Reaktionsgefäße mit trockenem, nachgereinigtem Stickstoff geflutet werden. Die Benutzung von Kühlwasser an Apparaturen, in denen Aluminiumtrialkyle verarbeitet werden, soll vermieden werden; in den meisten Fällen kommt man dabei auch mit Luftkühlung aus. Ein besonderes Problem beim Arbeiten mit Aluminiumtrialkylen besteht darin, die leicht selbstentzündlichen Verbindungen einwandfrei aus den Vorratsbehältern in die Reaktionsgefäße umzufüllen, ohne daß es dabei zu einer gefährlichen Einwirkung der Außenluft kommen kann. Wir haben diese Aufgabe stets mit einfachen Pipetten gefahrlos bewältigt. Dadurch war gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, die Aluminiumtrialkylmenge abzumessen. Nachdem der lange Auslauf einer normalen Pipette gerade in die enge Öffnung der Vorratsbehälter hineinpaßt, haben wir auf diesem Weg mit Hilfe eines Spezialgummiventils (es handelt sich hierbei um den von der Firma Bergmann, Berlin, hergestellten Peleus-Ball) das Aluminiumtrialkyl in die Pipette gesaugt und dann bei geschlossenem Ventil die gefüllte Pipette auf dem möglichst kürzesten Weg in das Reaktionsgefäß eingeführt. Während dieses Vorgangs wird das Reaktionsgefäß mit trockenem nachgereinigten Stickstoff geflutet. Verfährt man so, wie eben angegeben, so kommt das Aluminiumtrialkyl bei dieser Arbeitsweise nur an der sehr engen Auslaufspitze der Pipette für einen kurzen Augenblick mit der Außenluft in Berührung, doch es entstehen bei schneller Handhabung keinerlei Komplikationen.

Zur Darstellung der Aluminiumtriäthylkomplexe und des Diisobutylaluminiumhydrids haben wir immer als geeignetes Reaktionsgefäß einen 2 l-Rührbecher aus Jenaer Glas, Katalog-Nr. 4003 ac, verwendet.

3. Lösungsmittel:

Die zur Darstellung der Reduktionsmittel und zur Durchführung der Reduktionsreaktionen notwendigen Lösungsmittel

können nur in extrem trockenem Zustand verwendet werden. Aus diesem Grunde müssen Xylol und Äther nach dem Trocknen über Natriumdraht noch zusätzlich über Natriumhydrid und Lithiumalanat destilliert werden. Tetrahydrofuran wird zunächst an basischem Aluminiumoxid von der Aktivitätsstufe I vorgereinigt, dann über Natriumdraht stehen gelassen und schließlich über Natriumhydrid abdestilliert. Es empfiehlt sich dann, das so vorbehandelte Tetrahydrofuran unmittelbar vor seiner Verwendung noch über Lithiumalanat direkt in den Reaktionskolben zu destillieren.

4. Darstellung von Natriumtriäthoxyaluminiumhydrid $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$:

a) Monomeres Aluminiumäthylat:

120 g Aluminiumspäne (Reinstaluminium von E. Merck, Darmstadt; Reinheit 99,99%) werden mit Aceton entölt, das Aceton wird abgegossen und die Späne wiederholt mit Wasser gewaschen. Das Aluminium wird dann mit verdünnter Natronlauge bis zur starken Wasserstoffentwicklung angeätzt und mit Wasser gespült. Auf das angeätzte Metall läßt man eine 0,5%ige Sublimatlösung einwirken. Nach 1 - 2 Minuten wird gründlich nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Dieses so vorbehandelte Aluminium muß jetzt in einer vorgewärmten Porzellanschale im Trockenschrank getrocknet werden. Die Operation darf nur sehr kurze Zeit in Anspruch nehmen, weil das amalgamierte Reinstaluminium an der Luft rasend schnell Aluminiumhydroxid bildet. 100 g dieses amalgamierten Aluminiums werden in einem 2 l-Kolben, der vorher mit trockenem Stickstoff gespült worden ist und mit Tropftrichter und Rückflußkühler ausgerüstet ist, mit etwas absolutem Xylol überdeckt. Außerdem wird der aktive Aluminiumrückstand des vorhergehenden Ansatzes ebenfalls dazugegeben. Nun wird im Ölbad auf 80 - 90° erhitzt und die Reaktion durch Zutropfen von 30 - 40 ml absolutem Alkohol in Gang gebracht. Eine Zündmischung (16) zum Starten der Reaktion

ist in diesem Falle nicht notwendig, weil der Aluminiumrückstand des vorhergehenden Ansatzes sofort mit dem Alkohol unter heftigem Schäumen stürmisch zu reagieren beginnt. Erst wenn bei der ersten Alkoholzugabe der ganze Ansatz kräftig durchreagiert hat, werden 700 - 800 ml Xylol dazugegeben und nun durch langsames Zutropfen des Alkohols (insgesamt werden 450 ml Alkohol eingesetzt) die Reaktion durchgeführt. Zeitweise kann dabei die Heizquelle entfernt werden. Der Vorgang nimmt ungefähr 6 Stunden in Anspruch; anschließend wird noch solange erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung aufhört, was durch ein Peligotrohr sichtbar gemacht werden kann. Bei unseren Versuchen passierte es gelegentlich, daß während der Reaktion durch zu schnelle Alkoholzugabe sich das kristallalkoholhaltige Aluminiumäthylat abschied und dabei den ganzen Kolben ausfüllte. Dieser Alkoholatbrei läßt sich nur sehr schwer und zum Teil gar nicht mehr beim Erhitzen in Lösung bringen, so daß beträchtliche Verluste eintreten können. Es ist also notwendig, die Reaktion mit Bedacht und sorgfältig durchzuführen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man über Nacht absetzen. Bei Anwendung des Reinstaluminiums von E. Merck erhält man eine völlig klare und farblose Lösung von Aluminiumäthylat in Xylol, die nicht mehr filtriert werden muß. Man kann von dem abgesetzten, aktiven Aluminiumschlamm die Lösung bequem abpipettieren und gleich weiter verarbeiten. Von der klaren Lösung wird das Xylol im Vakuum abdestilliert, wobei am Schluß die Heizbadtemperatur 150°C nicht übersteigen soll. Der heiße und noch leichtflüssige Rückstand wird schnell aus dem Kolben in eine Vorratsflasche gegossen und gut verschlossen. Das Aluminiumäthylat fällt beim Abkühlen als eine zähe wachsartige Masse an, die nach 2 - 3 Tagen vollkommen erstarrt. Ausbeute: 380 g (90 % d.Th., bezogen auf Alkohol). MG = 162

b) Natriumtriäthoxyaluminiumhydrid in Lösung:

Zunächst werden in einem 500 ml-Kolben, der mit trockenem Stickstoff geflutet ist, 120 g Natriumhydrid-Suspension

(enthält 24 g NaH = 1 Mol) eingewogen und das Xylol durch Vakuumdestillation abgezogen. Das Vakuum in der Apparatur wird dann durch trockenen Stickstoff aufgehoben und das staubtrockene Natriumhydrid mit etwas absolutem Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und schnell vollständig in einem vorbereiteten 2 l-Dreihalskolben gegeben. Der Dreihalskolben ist mit Rührwerk, Rückflußkühler und Stickstoffzuleitung ausgerüstet. Dazu werden 140 g Aluminiumäthylat (0,86 Mol) und 750 ml Tetrahydrofuran gegeben. Der Ansatz wird bei kräftigem Rühren 15 Stunden lang unter trockener Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Dann läßt man über Nacht absetzen und kann am nächsten Tag die klare und fast farblose Reduktionslösung abpipettieren. Wenn das Natriumhydrid stark verunreinigt ist, das Aluminiumäthylat zum Teil die assoziierte Form enthält oder die Lösungsmittel nicht vollkommen sauber und trocken sind, so ist die Reduktionslösung trübe und dunkel gefärbt. Dann muß man erst in abschließbaren Zentrifugengläsern zentrifugieren und erhält dabei ebenfalls eine klare, fast farblose Lösung. Die Reduktionslösung soll im allgemeinen sofort verarbeitet und nicht für längere Zeit aufbewahrt werden, denn sie ist sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit und zersetzt sich mit der Zeit von selbst. Die Ausbeute liegt zwischen 65 und 70 % der Theorie. Wenn das benutzte Natriumhydrid sehr stark durch metallisches Natrium verunreinigt ist, so werden wesentlich tiefere Ausbeuten erreicht. Sie liegen dann bei 50 %.

c) Gehaltbestimmung der Reduktionslösung:

Die Ausbeute an $Na\left[Al(OC_2H_5)_3H\right]$ wird dadurch bestimmt, daß man den aktiven Wasserstoff mißt. Dazu wird 1 ml der klaren Reduktionslösung in einer geeigneten Apparatur, wie sie K. Ziegler angegeben hat (37), mit n-Butanol zersetzt und das dabei entwickelte Wasserstoffvolumen gemessen. Dabei muß der Außendruck und die Temperatur abgelesen werden, um auf Normalbedingungen umrechnen zu können.

d) Beispiel einer Bestimmung:

Gesamtvolumen der Komplexlösung eines Ansatzes: 850 ml
theoretische Ausbeute: 0,86 Mol H_2 = 19,2 l
1 ml der Lösung entwickelte 15,2 ml H_2 bei Normalbedingungen
Der Gesamtwasserstoff betrug also 12,9 l = 67 % d.Th.
Da das Reduktionsmittel bei den Versuchen im Überschuß eingesetzt wird, ist eine genauere Bestimmungsmethode nicht erforderlich.

5. Darstellung von Natriumtriäthylaluminiumhydrid $Na[Al(C_2H_5)_3H]$:

Als Apparatur wird ein 2 l-Rührbecher aus dickwandigem Duranglas verwendet, der durch einen Schliffdeckel fest verschlossen werden kann (genaue Angaben hierzu siehe unter 3.). Der Rührbecher wird mit Stickstoffzuleitung, Vibromischer und Steigrohr, das durch ein Trockenrohr abgeschlossen ist, versehen, und nun verdrängt man mit nachgereinigtem Stickstoff die Luft aus der Apparatur. Der Vibrierstab des Vibromischers ist mittels einer enganliegenden Gummimembran luftdicht und elastisch mit dem Deckel des Gefäßes verbunden, so daß auch während der Vibromischer in Betrieb ist, keine Luft von außen Zutritt ins Innere der Apparatur hat. Zunächst werden 240 g Natriumhydrid-Suspension (enthält 48 g NaH = 2 Mol) eingefüllt und noch 300 - 400 ml absolutes Xylol dazugegeben. Dann pipettiert man vorsichtig 275 ml ($\sim$ 230 g) Aluminiumtriäthyl ein. Während dieser und den folgenden Operationen muß ständig nachgereinigter Stickstoff fließen. Es wird jetzt mit einem Heizbad auf 100 - 120° aufgeheizt und gleichzeitig der Vibromischer in Tätigkeit gesetzt. Nach 1 1/2 bis 2 Stunden sind die weißen Nebel, die von freiem Aluminiumtriäthyl im Reaktionsprodukt herrühren, verschwunden. Nach weiteren 2 - 3 Stunden wird der Vibromischer und die Heizung abgestellt. Bis auf eine geringe Menge von grauschwarz gefärbtem Rückstand hat sich dann alles Natriumhydrid unter Komplexbildung aufgelöst. Nachdem die Lösung sich

abgekühlt und der Rückstand abgesetzt hat, wird die klare Komplexlösung möglichst vollständig unter Zurücklassung der ungelösten Rückstände abpipettiert und in eine vorbereitete Destillationsapparatur, in der wiederum die Luft durch nachgereinigten Stickstoff verdrängt worden ist, eingefüllt. Durch Vakuumdestillation wird jetzt das Lösungsmittel und eventuell nicht umgesetztes Aluminiumtriäthyl abdestilliert, wobei man die Heizbadtemperatur nicht über 120° steigert. Nach Beendigung der Destillation bleibt der Komplex als leicht gelb gefärbte, nicht destillierbare Flüssigkeit zurück, die beim Abkühlen zu einer fast farblosen, kristallinen Masse erstarrt. Ausbeute 256 g = 93 %. Bei der Empfindlichkeit der Komplexverbindung gegenüber Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung haben wir auf eine Reinigung des Rohprodukts verzichtet und dieses direkt zur Reduktion präparativ verwendet. Da das Rohprodukt durch wechselnde Mengen von $Na\left[Al(C_2H_5)_4\right]$ verunreinigt sein kann, ist es erforderlich, vor Benutzung der Komplexverbindung als Reduktionsmittel den tatsächlichen Gehalt an $Na\left[Al(C_2H_5)_3H\right]$ festzustellen. Hierüber gibt eine quantitative Bestimmung des Hydridwasserstoffs Auskunft.

6. Gehaltsbestimmung von $Na\left[Al(C_2H_5)_3H\right]$:

a) Bestimmung des aktiven Hydridwasserstoffs:

Die quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs gelingt durch Analyse des bei der Alkoholyse der Komplexverbindung entstehenden Gasgemischs Wasserstoff/Äthan. Als Reagenz benutzt man n-Butanol, als Apparatur dient ein Zersetzungsgefäß nach Zerewitinoff (zweischenkliges Y-Gefäß), das mit einer Gasbürette sowie einem Orsat-Gasanalysengerät gekoppelt ist. Die Einwaage der zu analysierenden Probe wird in der Weise vorgenommen, daß man ungefähr 0,75g der flüssigen Komplexverbindung (Smp: 70°) in ein mit nachgereinigtem Stickstoff sorgfältig gespültes 10 ml-Meßkölbchen einpipettiert, nun eine genaue Wägung vornimmt und dann mit absolutem Tetrahydrofu-

ran bis zur Marke auffüllt. Von der Lösung werden dann genau 2 ml (enthält 1/5 der Gesamteinwaage) in den einen Schenkel des Y-Gefäßes, das ebenfalls mit Stickstoff gespült worden ist, einpipettiert, in den anderen Schenkel gibt man überschüssiges n-Butanol (etwa 3 ml). Die Gasbürette wird vollkommen mit Sperrflüssigkeit gefüllt und derart mit dem Zersetzungsgefäß verbunden, daß keine Luft in die Apparatur gelangt. Man erzeugt dann in der Gasbürette Unterdruck und zersetzt die Analysensubstanz durch Kippen des Analysengefäßes. Nach Temperatur- und Druckausgleich wird das Volumen der entwickelten Gasmenge gemessen. Anschließend wird das gesamte Gasvolumen aus Bürette und Zersetzungsgefäß in das Orsat-Gasanalysengerät gebracht und dort am Platinkontakt mit Sauerstoff verbrannt. Nach der Verbrennung wird das Gasvolumen gemessen, das entstandene Kohlendioxid in Kalilauge absorbiert und dann das Restgas gemessen. Die Differenz ergibt das Kohlendioxidvolumen, das durch die Äthanverbrennung entstanden ist; es entspricht der doppelten Menge Äthan, die ursprünglich im Gasgemisch vorhanden war. Nachdem man jetzt die Äthanmenge kennt, braucht man diese lediglich noch von dem bei der Zersetzung der Analysenprobe entwickelten Gasvolumen abzuziehen und erhält somit das gesuchte Wasserstoffvolumen. 22,4 Nccm H_2 entsprechen dann 1mMol Komplex = 158 mg.

Beispiel einer Messung:

Einwaage Komplex:	149,2 mg	167,3 mg
Bei Zersetzung entwickeltes Gasvolumen:	65,2 ml	75,2 ml
CO_2:	80,2 ml	93,8 ml
Äthan:	40,1 ml	46,9 ml
H_2 20°/740 mm:	25,1 ml	28,3 ml
H_2 red. Volumen:	22,8 ml	25,7 ml
entspr. der Komplexmenge	142 mg = 94,2 %	158 mg = 94,4 %

b) Bestimmung des Natriumgehalts:

Wie unter a) geschildert, bereitet man sich eine eingestell-

te Lösung der Komplexverbindung in Tetrahydrofuran, entnimmt einen aliquoten Teil und hydrolysiert in Wasser. Die dabei entstehende Natronlauge wird mit n/20 Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indikator titriert. 20 ml n/20 H_2SO_4 entsprechen 23 mg Na:

Einwaage:	276,3 mg	223,8 mg
titriert:	39,8 ml	32,1 ml
berechnet:	46,0 mg Na	37,3 mg Na
gefunden:	45,8 mg Na = 99,7 %	36,9 mg Na = 99 %

Während man infolge der Beimengung von $Na[Al(C_2H_5)_4]$ im Komplex und durch frühzeitige Hydrolyse bei der Wasserstoffbestimmung nur 94 % Ausbeute findet, bekommt man bei der Natriumbestimmung fast 100 %, da in diesem Falle das $Na[Al(C_2H_5)_4]$ zum Natriumwert beiträgt. Im allgemeinen ist es nun zu umständlich, vor jedem Reduktionsversuch mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ erst dessen Aktivität durch die Wasserstoffbestimmung im Orsat-Apparat zu ermitteln. Es genügt für präparative Zwecke, wenn man die Komplexlösung vor dem Versuch durch die einfache Titration auf den Natriumgehalt prüft, daraus den Komplexgehalt errechnet und nun bei der Reduktion einen gewissen Überschuß an Reduktionslösung einsetzt. Nach dem Reduktionsversuch überzeugt man sich durch den Gilman-Schulze-Test, ob das Reduktionsmittel in ausreichender Menge angewendet worden ist.

7. Nachweis von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ mit dem Gilman-Schulze-Test:

10 Tropfen einer 1%-igen Lösung von Michlers Keton in thiophenfreiem Benzol werden zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung gegeben. 30 Sekunden später kommen 1 ml Wasser und 8 Tropfen einer 0,2%-igen Jodlösung in Eisessig dazu. Es bilden sich zwei Schichten. Eine Blau- oder Violettfärbung der unteren, wässrigen Schicht zeigt das Vorhandensein von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ an.

8. Darstellung von Lithiumtriäthylaluminiumhydrid $Li[Al(C_2H_5)_3H]$:

Zur Darstellung des $Li[Al(C_2H_5)_3H]$ verfährt man genau so wie beim entsprechenden Natriumkomplex. In der gleichen Apparatur und zu den gleichen Bedingungen werden 16 g (2 Mol) Lithiumhydrid, 400 ml absolutes Xylol und 275 ml (~ 230 g) Aluminiumtriäthyl zusammen auf 100 - 120° erhitzt, wobei wieder der Vibromischer für innige Durchmischung sorgt. Auch hier hat sich nach einigen Stunden das Lithiumhydrid unter Komplexbildung gelöst. Die Aufarbeitung wird dann ebenfalls wie beim entsprechenden Natriumkomplex durchgeführt. Die klare Komplexlösung wird vom ungelösten Rückstand abgetrennt, und durch Vakuumdestillation wird das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Aluminiumtriäthyl entfernt. Es bleibt dann der Lithiumkomplex als farblose, feste Masse zurück. Ausbeute 219 g = 90 %. Die Aktivitätsbestimmung des Lithiumkomplexes kann in derselben Weise wie beim $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ vorgenommen werden.

9. Darstellung von Diisobutylaluminiumhydrid $Al(i\text{-}C_4H_9)_2H$:

Als Apparatur verwendet man am besten den bei der Aluminiumtriäthylkomplexherstellung benutzten dickwandigen Rührbecher, der lediglich mit einem Rückflußkühler ausgerüstet ist, dessen oberes Ende direkt mit einer Ölpumpe verbunden ist. Der Rückflußkühler darf in diesem Fall nicht mit Wasser-, sondern nur mit Luftkühlung betrieben werden. Die Apparatur wird mit nachgereinigtem Stickstoff geflutet und danach werden 500 ml (~ 390 g) Aluminiumtriisobutyl einpipettiert. Das Aluminiumtriisobutyl wird jetzt am Ölpumpenvakuum langsam bis auf 140° erhitzt. Hierbei setzt schon anfangs eine lebhafte Isobutenabspaltung ein, die bei Temperaturen über 100° recht stürmisch werden kann. Es ist darauf zu achten, daß bei der Isobutenabspaltung das Aluminiumtriisobutyl nicht zu stark ins Sieden gerät, da der mit Luft-

kühlung betriebene Rückflußkühler nicht sehr wirksam ist. Zwischen Reaktionsgefäß und Pumpe sind zwei Kühlfallen eingeschaltet, um die Ölpumpe vor aluminiumorganischen Dämpfen zu schützen. Das Isobuten wird auf der Druckseite der Ölpumpe durch Kondensation in einer Kühlfalle (Sdp: -6°) aufgefangen. Die Isobutenabspaltung ist nach 5 - 6 Stunden beendet, was sich durch Sinken des Druckes und Nachlassen der Gasentwicklung bemerkbar macht. Nun wird die Apparatur auf eine normale Vakuumdestillation umgestellt, und man destilliert direkt aus dem Reaktionsgefäß das Diisobutylaluminiumhydrid ab. Es handelt sich dabei um eine farblose Flüssigkeit vom Sdp: $110^{\circ}/2 \cdot 10^{-3}$ Torr. Ausbeute: 272 g = 97 % d.Th.

10. Die Aktivitätsbestimmung von Diisobutylaluminiumhydrid:

Zur präparativen Verwendung des Diisobutylaluminiumhydrids als Reduktionsmittel muß der genaue Gehalt an aktivem Hydrid bekannt sein. Daher beschränkt sich die quantitative Analyse des Diisobutylaluminiumhydrids auf die Bestimmung der Aluminium-Wasserstoff-Bindung.

Als Reagenz benutzt man Methylanilin, das über KOH getrocknet worden ist und unter Schutzgas über Natriumdraht aufbewahrt wird. Als Apparatur dient das Zersetzungsgefäß nach Zerewittinoff (Y-Gefäß) mit einem längeren Schenkel (ca. 10 cm) und einem kürzeren (ca. 5 cm). Am Hals des Gefäßes ist eine Vorrichtung zum Einleiten von Schutzgas angebracht. Durch einen dichtsitzenden Gummistopfen wird ein enges Gasrohr angeschlossen, das über eine kurze Schlauchverbindung zur Gasbürette führt. Bevor man die Analysenprobe einführt, muß die Apparatur mit Schutzgas gespült werden. Die Einwaage der Analysenprobe wird dann so vorgenommen, daß man zunächst in ein mit nachgereinigtem Stickstoff gespültes 10 ml-Meßkölbchen ungefähr 1,5 g der Substanz einpipettiert und jetzt genau auswägt. Dann wird mit absolutem Toluol bis zur Marke aufgefüllt. Von der verdünnten Lösung werden dann

2 ml (enthält 1/5 der Einwaage) in den längeren Schenkel des Y-Gefäßes einpipettiert, in den anderen Schenkel gibt man einen Überschuß an Methylanilin (für 0,5 g $Al(i\text{-}C_4H_9)_2H$ reichen 2 ml Methylanilin) und schließt an die Gasbürette an. Nach Temperatur- und Druckausgleich liest man die Anfangsstellung der Bürette ab. Jetzt wird der längere Schenkel des Y-Gefäßes in die auf -20° bis -40° abgekühlte Füllung eines Dewargefäßes getaucht. Man läßt dann durch langsames Zugeben des Reagenzes aus dem kurzen Schenkel und durch Schütteln die Reaktion mit mäßiger Geschwindigkeit ablaufen. Das Kühlbad wird entfernt, die Mischung noch etwas geschüttelt und auf Raumtemperatur gebracht. Die Gasentwicklung hat dann aufgehört. Nach dem Temperaturausgleich wird der neue Büretten-stand abgelesen. 22,4 Nccm H_2 entsprechen dann 1 mMol = 142 mg Diisobutylaluminiumhydrid.

Beispiel einer Bestimmung:

Einwaage:	311,7 mg	327,1 mg
Volumen H_2:	52,8 ml	55,6 ml (738mm,20°C)
reduz. Vol.:	47,8 ml	50,3 ml
entspr. AlR_2H:	302,9 mg = 97,2 %	318,9 mg = 97,5 %

Bei sorgfältiger Durchführung der thermischen Isobutenabspaltung aus Aluminiumtriisobutyl soll stets die Aktivität des erhaltenen Diisobutylaluminiumhydrids zwischen 97 und 100 % sein.

11. Cyancyclopentanon aus Adipinsäuredinitril:

10,8 g (0,1 Mol) Adipinsäuredinitril werden in 200 ml absolutem Äther gelöst und in einem 1 l-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter ausgerüstet ist, vorgegeben. Vorher hat man aus der Apparatur mit Stickstoff die Luft verdrängt. Nun läßt man langsam 300 ml einer ätherischen Lösung von $Na[Al(OC_2H_5)_3H]$ (enthält nach volumetrischer Wasserstoffbestimmung 0,22 Mol aktiven Komplex) zur

Adipinsäuredinitrillösung dazufließen. Dabei wird kräftig gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann noch 2 Stunden am Sieden gehalten. Danach wird der Ansatz in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und nach der Zersetzung erschöpfend mit Äther und Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden dann sorgfältig fraktioniert. Das Cyancyclopentanon geht zwischen 83° und 93°C/0,7 mm über und wird nochmals fraktioniert. Sdp: 87 - 88°/0,7 mm
Ausbeute: 6,3 g = 58,3 % Smp. des Semicarbazons: 190°C (Zers.)

12. Beispiele zur Reduktion mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$:

Für alle Reduktionsversuche mit $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ wird eine Auflösung der rohen Komplexverbindung in absolutem Tetrahydrofuran als Reduktionslösung benutzt.

a) Benzhydrol aus Benzophenon:

7,3 g (0,04 Mol) Benzophenon werden in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und in einem 100 ml-Rundkölbchen, aus dem die Luft durch Stickstoff verdrängt worden ist, mit einer Lösung von ca. 8 g der rohen Komplexverbindung in 30 ml Tetrahydrofuran (enthält ungefähr 0,055 Mol aktives $Na[Al(C_2H_5)_3H]$) versetzt. Wegen der dabei freiwerdenden Reaktionswärme muß sehr gekühlt werden. Nach 5 Minuten ist die Reaktion beendet, und man überzeugt sich durch den Gilman-Schulze-Test, daß genügend Reduktionsmittel vorhanden war. Es wird jetzt der Reaktionsansatz am Vakuumumlaufverdampfer von der Hauptmenge des Tetrahydrofurans befreit und dann unter intensiver Kühlung zuerst mit Methanol und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig zersetzt. Das resultierende Gemisch wird mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Eindampfen der vereinigten Ätherextrakte bleibt das Benzhydrol in schönen, farblosen Kristallen fast rein zurück.
Smp. 68°C
Ausbeute: 6,6 g = 90,5 % der Theorie

b) Benzylalkohol aus Benzaldehyd:

10,6 g (0,1 Mol) Benzaldehyd werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einem 100 ml-Rundkölbchen, aus dem die Luft durch Stickstoff verdrangt worden ist, mit einer Lösung von ca. 17,5 g der rohen Komplexverbindung in 40 ml Tetrahydrofuran (enthält ungefähr 0,12 Mol aktives Reduktionsmittel) versetzt. Die freiwerdende Reaktionswärme wird durch äußere Kühlung abgeführt. Nach 5 Minuten ist die Reaktion beendet. Es wird zunächst mit dem Gilman-Schulze-Test geprüft, ob noch unverbrauchtes Reduktionsmittel vorhanden ist. Es wird dann der Reaktionsansatz am Vakuumumlaufverdampfer von der Hauptmenge des Tetrahydrofurans befreit und danach unter Kühlung zuerst mit Methanol und dann mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach der Zersetzung wird das Reaktionsprodukt erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden gewaschen, getrocknet und dann destilliert. Bei 80°C/15 mm erhält man eine Fraktion von 9,2 g Benzylalkohol = 85 % der Theorie. Smp. des Dinitrobenzoats: 111,5°C

c) n-Butanol aus Butyraldehyd; 3-Hydroxymethylheptan-4-ol:

18 g (0,25 Mol) n-Butyraldehyd werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einem mit Stickstoff gefluteten 250 ml-Rundkolben mit einer Lösung von ca. 44 g der rohen Komplexverbindung in 100 ml Tetrahydrofuran (enthält ungefähr 0,3 Mol aktives Reduktionsmittel) versetzt. Die freiwerdende Reaktionswärme wird durch Kühlung von außen abgeführt. Die Reduktion ist nach 15 Minuten beendet. Man stellt dann mit dem Gilman-Schulze-Test fest, ob genügend Reduktionsmittel vorhanden war. Nachdem man am Vakuumumlaufverdampfer die Hauptmenge des Tetrahydrofurans aus dem Reaktionsansatz entfernt hat, wird unter Kühlung mit Methanol und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgeschüttelt, und die vereinigten Ätherextrakte werden der Destillation unterworfen. Es resultiert eine Fraktion von 12 g n-Butanol (= 65 % der Theorie) bei 115° - 116°C und

eine zweite Fraktion von 4 g 3-Hydroxymethylheptan-4-ol (= 22 % der Theorie) bei 95 - 97°C/0,7 mm.

d) Benzylalkohol aus Benzoesäureäthylester:

12 g (0,08 Mol) Benzoesäureäthylester werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einem 250 ml-Rundkolben, aus dem die Luft mit Stickstoff verdrängt worden ist, mit einer Lösung von ca. 30 g der rohen Komplexverbindung in 80 ml Tetrahydrofuran (enthält ungefähr 0,2 Mol aktives $Na[Al(C_2H_5)_3H]$) versetzt. Dabei wird am besten intensiv gekühlt und gerührt. Nach 10 minuten ist die Reaktion beendet und man überzeugt sich mit dem Gilman-Schulze-Test, daß genügend Reduktionsmittel benutzt worden ist. Es wird zunächst die Hauptmenge des Tetrahydrofurans am Vakuumumlaufverdampfer abgezogen und dann das Reaktionsprodukt zuerst mit Methanol und danach mit verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung zersetzt. Nach der Zersetzung wird die Reaktionslösung erschöpfend ausgeäthert, und dann fraktioniert man die vereinigten Ätherextrakte. Bei 80°/15 mm gehen 6,9 g des reinen Benzylalkohols = 80 % der Theorie über.
Smp. des Dinitrobenzoats: 111,5°C

e) Benzylalkohol aus Benzoylchlorid:

10 g (0,07 Mol) Benzoylchlorid werden mit 20 ml Tetrahydrofuran verdünnt und in einem 250 ml-Rundkolben, der sorgfältig mit Stickstoff gespült worden ist, vorgelegt. Man gibt dann langsam eine Lösung von ca. 27 g roher Komplexverbindung in 70 ml Tetrahydrofuran (enthält ungefähr 0,18 Mol aktives $Na[Al(C_2H_5)_3H]$) unter Rühren dazu, wobei von außen stark abgekühlt werden muß, da die Reaktion sehr heftig ist. Nach 5 Minuten ist die Reduktion beendet, und man prüft zunächst mit dem Gilman-Schulze-Test, ob überschüssiges Reduktionsmittel noch vorhanden ist. Dann wird am Vakuumumlaufverdampfer die Hauptmenge des Tetrahydrofurans abgezogen und nun zuerst mit Methanol und dann mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach der Zersetzung wird die

Reaktionslösung erschöpfend ausgeäthert, und die vereinigten Ätherextrakte werden destilliert. Bei 80°/15 mm gehen 7,0 g reiner Benzylalkohol (91 % der Theorie) über.
Smp. des Dinitrobenzoats: 111,5°C

f) Azobenzol aus Nitrobenzol:

10 g (0,08 Mol) Nitrobenzol werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einem 500 ml-Rundkolben, aus dem die Luft mit Stickstoff verdrängt worden ist, langsam unter Rühren und äußerer Kühlung mit einer Lösung von 60 g der rohen Komplexverbindung in 200 ml Tetrahydrofuran (enthält ungefähr 0,4 Mol des aktiven Reduktionsmittels) versetzt. Hierbei tritt anfangs eine tiefrote Farbe auf, die dann in schmutzigbraun übergeht. Das Reaktionsprodukt wird 20 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt und danach der Gilman-Schulze-Test durchgeführt. Nun wird am Vakuumumlaufverdampfer das Tetrahydrofuran aus dem Reaktionsansatz entfernt und dieser jetzt vorsichtig mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus dem Reaktionsgemisch wird das Azobenzol durch Wasserdampfdestillation erhalten. Ausbeute: 6,8 g = 75 % der Theorie.
Smp: 67,5°C

g) Reduktionsversuch mit Benzoesäureanhydrid:

9 g (0,04 Mol) Benzoesäureanhydrid werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einem mit Stickstoff geflutetem 250 ml-Rundkolben mit einer Lösung von 30 g der rohen Komplexverbindung in 100 ml Tetrahydrofuran (enthält ungefähr 0,2 Mol des aktiven Reduktionsmittels) versetzt. Die freiwerdende Reaktionswärme wird durch Kühlung von außen abgefangen. Nach 10 Minuten wird der Gilman-Schulze-Test auf überschüssiges Reduktionsmittel durchgeführt. Es wird dann das Tetrahydrofuran am Vakuumumlaufverdampfer entfernt und nun der Reaktionsansatz mit Methanol und eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man äthert das Reaktionsprodukt aus und erhält nach dem Abdampfen des Äthers 7,5 g Benzoesäure (= 77 % der Theorie) Smp: 120°C

13. Beispiele zur Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid:

a) n-Hexanal aus Capronitril:

Zu einer Lösung von 19,5 g (0,2 Mol) Capronitril in 20 ml absolutem Äther wird in einem 250 ml-Rundkölbchen, das sorgfältig mit nachgereinigtem Stickstoff gespült wird, langsam aus einem Tropftrichter eine Lösung von 35 g (0,24 Mol) Diisobutylaluminiumhydrid in 40 ml Äther unter ständigem Rühren hinzugefügt. Durch Kühlung von außen wird das Reaktionsprodukt auf Zimmertemperatur gehalten. Nach Beendigung der Hydridzugabe wird noch 5 Minuten gerührt. Dann ist die Reaktion beendet, und der Ansatz wird vorsichtig mit etwas Methanol versetzt und danach unter Rühren in eine Mischung von 250 g Eis und 250 ml verdünnte Schwefelsäure gegossen und dadurch zersetzt. Es wird jetzt das Reaktionsprodukt sofort mit Äther erschöpfend extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden neutral gewaschen, getrocknet und destilliert. Man erhält 15 g n-Hexanal vom Sdp. 130 - 131°C entsprechend 77 % der Theorie.

b) Pelargonaldehyd aus Pelargonitril:

Zu einer Lösung von 14 g (0,1 Mol) Pelargonitril in 20 ml Äther wird in einem 100 ml-Rundkölbchen, das sorgfältig mit Stickstoff gespült worden ist, langsam aus einem Tropftrichter eine Lösung von 17 g (0,12 Mol) Diisobutylaluminiumhydrid in 20 ml Äther hinzugegeben. Dabei muß ständig gerührt und von außen gekühlt werden. Wenn das gesamte Reduktionsmittel hinzugefügt ist, rührt man noch 5 Minuten weiter, dann ist die Reaktion beendet. Der Ansatz wird mit 20 ml Methanol versetzt und danach vorsichtig unter Rühren in eine Mischung von 125 g Eis und 125 ml verdünnte Schwefelsäure gegossen und dadurch zersetzt. Das hydrolysierte Reaktionsprodukt wird sofort ausgeäthert und die Ätherlösung abgetrennt, neutralisiert und getrocknet. Leider erhält man bei der folgenden Destillation nicht den ganzen Pelargonaldehyd

als Monomeres, da bereits während der Destillation Trimerisierung eintritt. Der monomere Aldehyd destilliert bei 80 - 82°C/14 mm über, der trimere Aldehyd bleibt dann als hochsiedendes Öl im Destillationskolben zurück und erstarrt beim Abkühlen zu schönen Nadeln, die aus Alkohol umkristallisiert werden können. Smp. 32 - 33°C. Durch konzentrierte Schwefelsäure kann das trimere Produkt wieder in den monomeren Aldehyd zurückverwandelt werden (38). Ausbeute an monomerem Aldehyd: 6,9 g = 49 % der Theorie, Ausbeute an trimerem Aldehyd: 4,3 g = 30 % der Theorie.

c) p-Chlorbenzaldehyd aus p-Chlorbenzonitril:

13,8 g (0,1 Mol) p-Chlorbenzonitril, die in 20 ml Äther gelöst sind, werden in einem 100 ml-Rundkölbchen, das mit Rückflußkühler, Trockenrohr und Stickstoffzuleitung versehen ist, unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 17,5 g (0,125Mol) Diisobutylaluminiumhydrid im 20 ml Äther versetzt. Innerhalb von 5 Minuten ist die Reduktion beendet. Man gibt zunächst etwas Methanol dazu und gießt dann den ganzen Ansatz vorsichtig in ein Gemisch von 125 g Eis und 125 ml verdünnte Schwefelsäure. Nach der Hydrolyse ätherт man kräftig das Reaktionsprodukt aus, neutralisiert und trocknet die gesammelten Ätherextrakte und dampft dann den Äther ab. Das Zurückbleibende Öl erstarrt zu einer festen Masse, die aus Methanol umkristallisiert werden kann. Smp: 47°C, Ausbeute an p-Chlorbenzaldehyd: 10,6 g = 76 % der Theorie.

d) p-Chlorbenzylamin aus p-Chlorbenzonitril:

Führt man den Versuch c) mit überschüssigem Reduktionsmittel durch, so erhält man statt des Aldehyds das entsprechende Amin. 7,9 g (0,05 Mol) p-Chlorbenzonitril werden in 15 ml Äther gelöst und in einem 100 ml-Rundkölbchen, aus dem vorher sorgfältig die Luft mit Stickstoff verdrängt worden ist, mit einer Lösung von 20 g (0,14 Mol) Diisobutylaluminiumhydrid in 25 ml Äther versetzt. Der Ansatz wird 15 Minuten gerührt und dann vorsichtig auf 300 g zerstoßenes Eis gegossen.

Das hydrolysierte Reaktionsprodukt wird jetzt mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die ätherische Lösung des Amins wird mit Salzsäure ausgeschüttelt und dann die salzsaure Lösung eingedampft. Man erhält das Hydrochlorid des p-Chlorbenzylamins in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 257°C.
Ausbeute: 7,2 g = 81 % der Theorie

e) Ausbestimmung der Aldehyde als 2,4 Dinitrophenylhydrazon:

Zur Bestimmung der Aldehydausbeuten führt man die Reduktion des Nitrils in Tetrahydrofuran durch und entnimmt dem Reduktionsansatz nach der Zersetzung mit Schwefelsäure einen aliquoten Anteil, der mit überschüssiger, schwefelsaurer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin behandelt wird. Das Gemisch wird einige Minuten gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Der DNP-Niederschlag wird durch eine G4-Glasfilterfritte abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Danach wird die DNP-Fällung ausgewogen und die Aldehydausbeute berechnet.

Die hergestellten 2,4-Dinitrophenylhydrazone sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden.

Aldehyd	Schmelzpunkt des 2,4-Dinitrophenylhydrazon	Mischschmelzpunkt
Propionaldehyd	147°	146°-147°
Butyraldehyd	122°	121°-122°
n-Hexanal	104°	104°
Pelargonaldehyd	100°	
Phenylacetaldehyd	121°	
Acrolein	166°	
9-Formylfluoren	125°-126° +)	

+) Schmelzpunkt des Phenylhydrazons

[illegible]	[illegible]	234°
[illegible]	196°	
[illegible]	204°	
p-Toluylaldehyd	237°	
p-Chlorbenzaldehyd	254°	
o-Methoxybenzaldehyd	240°	
p-Methoxybenzaldehyd	248°	248°
α-Napnthaldehyd	268°	267°

Literaturverzeichnis

(1) O.Bayer in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie
4. Aufl. Bd. VII/1 G. Thieme, Stuttgart 1954

(2) E. Mossettig in Organic Reactions Vol VIII
J. Wiley, New York 1954

(3) S. Ball, T.W. Goodwin und R.A. Morton
Biochem. J. 42, 516 (1948)

(4) N.L. Wendler, H.L. Slater und M. Tishler
J. Amer. chem. Soc. 71, 3267 (1948)

(5) D.R. Husted und A.H. Ahlbrecht
J. Amer. chem. Soc. 74, 5422 (1952)

(6) K.W. Rosenmund und F. Zetzsche
Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 578 (1918)

(7) F. Weygand, G. Eberhardt und I. Eigen
Angew. Chem. 65, 525 (1953)

(8) A. Sonn und E. Müller
Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1929 (1919)

(9) J.S. McFadyen und Th. S. Stevens
J. chem. Soc. (London) 1936, 584

(10) G.I. Claus und I.L. Morgenthau
J. Amer. chem. Soc. 73, 5005 (1951)

(11) H. Rupe und W. Brentano
Helv. chim. Acta 19, 588 (1936)

(12) H. Plieninger und G. Werst
Angew. Chem. 67, 156 (1955)

(13) H. Stephen
J. chem. Soc. (London) 127, 1874 (1925)

(14) Dissertation R. Schrödel, Erlangen 1957

(15) L. Friedmann
Abstracts of Papers 116th ACS Meetings 5 M (1949)

(16) G. Hesse und R. Schrödel
Liebigs Ann. Chem. 607, 24 (1957)

(17) Dipl. Arbeit W. Wagner, Erlangen 1957

(18) Dipl. Arbeit H. Wenz, Erlangen 1959

(19) K. Ziegler, K Schneider und I.Schneider
Angew. Chem. 67, 425 (1955)

(20) W.P. Neumann
Liebigs Ann. Chem. 618, 90 (1958)

(21) H.O. Huisman und A. Smit
DBP 1 025 412 (1958), N.V. Philips Gloeilampenfabrieken

(22) H.Krauch und W. Kunz: Namenreaktionen der organischen Chemie A. Hüthing Verl. Heidelberg 1961, S. 524

(23) J.F. Thorpe und W. Best
J. chem. Soc. (London) 95, 710 und 1903 (1909)

(24) H.C. Brown, C.J. Shoaf und C.P.Garg
Tetrahedron Letters (London) 1959, Nr. 3, 9

(25) K. Ziegler, R. Köstler, H. Lehmkuhl und R. Reinert
Liebigs Ann. Chem. 629, 33 (1960)

(26) K. Ziegler, H. Lehmkuhl und E. Lindner
Chem. Ber. 92, 2330 (1959)

(27) F. Bayer und G. Wagner
Gasanalyse, Enke Verlag Stuttgart 1960

(28) R.F. Nystrom und W.G. Brown
J. Amer. chem. Soc. 70, 3738 (1948)

(29) H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert und H. Sönke
J. prakt. Chem. 147, 226 (1932)

(30) W. Sarnecki, M. Schwarzmann, H. Pommer,
G. Hamprecht und G. Hummel
Belg. Pat. 583 531 (1959) BASF

(31) H. Pommer
Angew. Chem. 72, 811 (1960)

(32) K. Ziegler, H.G. Gellert,
K. Zosel und W. Lehmkuhl
Angew. Chem. 67, 424 (1955)

(33) L.I. Sacharkin und I.M. Chorlina
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 116 (1957) Nr. 3

(34) K. Ziegler, H. Martin und Felix Krupp
Liebigs Ann. Chem. 629, 14 (1960)

(35) K. Ziegler, H.G. Gellert, H. Lehmkuhl,
W. Pfohl und Kurt Zosel
Liebigs Ann. Chem. 629, 1 (1960)

(36) W.P. Neumann
Liebigs Ann. Chem. 629, 23 (1960)

(37) K. Ziegler, H.G. Gellert, M. Martin,
K. Nagel und I. Schneider
Liebigs Ann. Chem. 589, 91 (1954)

(38) G. King
J. chem. Soc. (London) 1938, 1828

Lebenslauf

Am 23. Mai 1933 wurde ich, Horst Wenz, als erster Sohn des Diplomingenieurs Wilhelm Wenz und seiner Ehefrau in Berlin geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1943 in die Oberschule Berlin-Siemensstadt über. Der verschärfte Bombenkrieg machte eine mehrjährige Evakuierung von Berlin nach Göttingen notwendig, von wo ich 1946 wieder nach Berlin zurückkehrte und die gleiche Oberschule Siemensstadt weiterbesuchte. Dort bestand ich im März 1953 die Reifeprüfung im mathematisch-naturwisschenschaftlichen Zweig.

Im Sommer 1953 begann ich an der Universität Erlangen mein Chemiestudium, legte im Juli 1956 die Diplom-Vorprüfung und im Juli 1958 die Diplom-Hauptprüfung ab. Die praktische Durchführung meiner Diplomarbeit beendete ich im Sommer 1959 und erhielt das Diplom im November des gleichen Jahres. Von November 1959 bis November 1961 war ich mit den praktischen Versuchen und der Abfassung der vorliegenden Arbeit unter Leitung von Herrn Professor Dr. G. Hesse beschäftigt, bei dem ich seit Mai 1960 als Assistent tätig war.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN